



Synthèse chimique et assemblage sous champ électrique de nanocristaux semiconducteurs anisotropes

Emanuela Rossitto

► To cite this version:

Emanuela Rossitto. Synthèse chimique et assemblage sous champ électrique de nanocristaux semiconducteurs anisotropes. Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT : . tel-00485996

HAL Id: tel-00485996

<https://theses.hal.science/tel-00485996>

Submitted on 24 May 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

Discipline : Chimie Physique Moléculaire et Structurale

Présentée et Soutenue publiquement par

Emanuela ROSSITTO

le 24 septembre 2009

**SYNTHESE CHIMIQUE ET
ASSEMBLAGE SOUS CHAMP ELECTRIQUE
DE NANOCRISTAUX SEMICONDUCTEURS ANISOTROPES**

Composition du jury :

Président : Pierre MURET

Rapporteurs : Laurence RESSIER
Christophe PETIT

Examineur : Heinrich DIESINGER

Directeur : Peter REISS
Co-directeur: David PEYRADE
Co-encadrante : Laurence LATU-ROMAIN

Ai miei genitori,
a mia sorella alessandra,
a nonno nino.

Remerciements

Je voudrais commencer ce manuscrit de thèse en adressant mes sincères remerciements à l'ensemble des personnes qui ont permis que ce travail voit le jour.

Tout d'abord je tiens à remercier Peter REISS pour son soutien tout au long de ma thèse, il m'a beaucoup appris, je lui serais toujours reconnaissante pour le temps qu'il m'a consacré. Je tiens ensuite à remercier Laurence LATU-ROMAIN, son arrivée au laboratoire pendant ma 2^{ème} année de thèse a été fondamentale : merci pour son aide constante, pour sa rigueur scientifique et pour avoir permis que ce manuscrit soit plus proche du français que de l'italien. *Last, but not least*, je tiens à remercier David PEYRADE, notre collaboration scientifique a été souvent conflictuelle, mais cela m'a beaucoup apporté. Si j'ai les épaules plus fortes c'est aussi grâce à lui.

Mes remerciements vont aux différents membres du jury pour avoir accepté d'y participer : Monsieur Pierre MURET pour avoir accepté de présider le jury de soutenance ; Madame Laurence RESSIER et Monsieur Christophe PETIT pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse en tant que rapporteurs ; Monsieur Heinrich DIESINGER pour avoir accepté d'être examinateur. Je les remercie tous pour leurs remarques constructives, qui ont permis d'améliorer ce manuscrit.

Je tiens ensuite à remercier David DJURADO, directeur du LEMOH, et Jean-Pierre Travers, directeur du SPram, pour m'avoir accueillie au début de ma thèse au sein de leurs laboratoires et services. Ma thèse a également été réalisée au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM) : j'adresse mes plus vifs remerciements à Olivier Joubert et Jumana BOUSSEY pour m'avoir intégrée au sein de leur laboratoire. Un grand merci à Isabelle SCHUSTER, Robert Baptist et Nathalie COLOMBEL pour leur accueil au sein du projet CHEMTRONICS.

Merci à tous les membres du LEMOH et du LTM, qui ont rendu ces 3 années de thèse une expérience exceptionnelle, d'un point de vue humain et scientifique. Plus particulièrement, je remercie Christian LOMBARD et Mahjoub FAKIR pour leur aide précieuse à tout moment, pour leur gentillesse et disponibilité ; Adam PRON, Jérôme FAURE-VINCENT, Frédéric CHANDEZON, Benjamin GREVIN, Brigitte PEPIN-DONAT, Renaud DEMADRILLE et Yann KERVELLA pour leur sympathie et leur accueil chaleureux ; Patrice RANNOU pour son apport bibliographique constant. Merci à Catherine PASCAL, Stéphanie BERGER, Marielle CLOT et Sylvaine CETRA pour leur aide précieuse et leur efficacité.

J'adresse toute ma gratitude à Joël BLEUSE et Kuntheak KHENG pour les discussions scientifiques pertinentes autour de l'assemblage des nanorods.

Un grand merci à Julia DE GIROLAMO et Myriam PROTIERE, qui m'ont permis d'intégrer rapidement les *Nanogirls*, ainsi que Dmitri ALDAKOV, pour tous les bon moments que nous avons partagés ensemble au labo et en dehors. Merci aussi à Mustapha CHOUIKI et Michaël DELALANDE, pour leur amitié et leur soutien, et merci également à tous les autres thésards et post-doc qui ont contribué

à créer une super ambiance au sein du labo, je pense notamment à Virginie MONNIER, Frédéric OSWALD, François QUEMENEUR, Lucia HARTMANN, Thuy UNG, Elsa COUDERC, Sudarsan TAMANG, Chiara OTTONE, Nicolas BERTON et Rémy LE BRIS.

J'adresse un remerciement spécial à deux personnes essentielles pour ma santé mentale et physique : Nicolas NERAMBOURG et Anastasia DELATTRE, merci pour votre soutien, votre écoute et votre amitié tout au long de cette thèse, et en particulier pendant les mois de rédaction.

J'adresse ma gratitude à la mythique équipe ColloNa. Merci tout d'abord à Kevin, pour son aide pendant ces trois années et pour m'avoir appris qu'il existe tout un monde de jeux en réseau. Un grand merci à Tatiana pour sa gentillesse, sa disponibilité et pour les discussions qui m'ont souvent aidée et réconfortée. Un merci sincère à Olivier, pour sa disponibilité et son aide précieuse avec le microscope optique – ce méconnu - j'espère ne l'avoir pas trop poursuivi et harcelé; merci enfin à Thibault, pour sa bonne humeur permanente, et dont le sens de l'humour est souvent plus anglais que français !

Merci à Martien, Massimo, Robert, Agnieszka et Francesca pour leur écoute et leur soutien, merci de tout cœur.

Un immense merci va à mes parents, à ma sœur et à ma famille qui m'a soutenue tout au long de cette thèse. Je les remercie pour leur support inconditionné.

Enfin, merci à mon *Pierino la peste*, pour sa présence, tout simplement.

Table des matières

LISTE DES ABREVIATIONS	p 1
-------------------------------	------------

INTRODUCTION	p 5
---------------------	------------

CHAPITRE I :

Généralités sur les nanocristaux

I-1 Structure électronique des nanocristaux semi-conducteurs, confinement quantique	p 9
I-2 Synthèse de nanocristaux par voie chimique.....	p 12
I-2.1 Synthèse des NCs sphériques.....	p 12
I-2.1a) Synthèse en milieu aqueux	p 12
I-2.1b) Synthèse en milieu non-aqueux.....	p 12
I-2.2 Le contrôle de la forme du nanocristal.....	p 15
I-3 Propriétés optiques des nanocristaux semi-conducteurs	p 20
I-3.1 Absorption UV-vis et Photoluminescence.....	p 20
I-3.2 Rendement quantique de fluorescence	p 22
I-3.3 Effet de clignotement	p 22
I-3.4 Passivation de la surface, synthèse cœur@coquille.....	p 24
I-3.5 Propriétés optiques des nanocristaux de forme allongée	p 25
I-3.5a) Les nanorods de CdSe : des particules en forme de bâtonnet.....	p 25
I-3.5b) Hétérostructures CdSe@CdS.....	p 29
I-4 Assemblage de nanoparticules.....	p 33
I-4.1 Interactions entre particules	p 33
I-4.1a) Forces de Van der Waals.....	p 33
I-4.1b) Forces électrostatiques	p 37
I-4.2 Assemblage des nanoparticules sur un substrat par évaporation du solvant	p 38
I-4.3 Assemblage par force de capillarité	p 40
I-4.4 Assemblage de nanoparticules anisotropes	p 41
I-4.5 Assemblage de nanoparticules anisotropes par forces électriques externes	p 43
I-4.5a) Origine du moment dipolaire des nanorods	p 43
I-4.5b) Mesure du moment dipolaire des nanorods	p 43
I-4.5c) Polarisation des nanorods dans un champ électrique	p 45
I-5 Motivation de la thèse.....	p 47

CHAPITRE II :

Synthèse chimique des nanocristaux

II-1 Synthèse de nanocristaux de forme contrôlée.....	p 57
II-1.1 Dispositif expérimental et conditions de synthèse	p 57
II-1.2 Synthèse des nanocristaux sphériques de CdSe.....	p 60
II-1.3 Synthèse et caractérisation de nanocristaux de CdSe sous forme de bâtonnet.....	p 62
II-1.4 Synthèse de nanocristaux de cœur CdSe sphérique et de coquille CdS allongée.....	p 71
II-2 Discussion : synthèse des nano-(hétéro)structures allongées	p 74
II-3 Assemblage spontané des différents types de nanorods sur des substrats	p 76
II-4 Conclusion.....	p 78
II-5 Annexe	p 79
II-5.1 Protocole détaillé de la synthèse de NCs sphériques de CdSe	p 79
II-5.2 Synthèse de nanorods avec un rapport de forme de 1,6	p 79
II-5.3 Synthèse de nanorods avec un rapport de forme de $\sim 4,5$	p 80
II-5.4 Synthèse de nanorods avec un rapport de forme de $\sim 5,5$	p 80
II-5.5 Synthèse de nanorods avec un rapport de forme de 10	p 80
II-5.6 Synthèse de nanorods de CdSe@CdS.....	p 81

Chapitre III :

Fabrication des électrodes et mise en œuvre du dispositif d'assemblage

III-1 Fabrication des électrodes par lithographie optique	p 85
III-1.1 La source et la résolution	p 85
III-1.2 Le masque et le type d'exposition.....	p 86
III-1.3 Les résines et leur développement.....	p 87
III-1.4 Les étapes de la photolithographie.....	p 87
III-2 Mise en œuvre du dispositif d'assemblage avec la connectique par micro-cablage.....	p 90
III-3 Mise en œuvre du dispositif d'assemblage avec un système de micro-pointes.....	p 91
III-4 Spectroscopie localisée de nanoparticules sur substrat	p 93
III-5 Spectroscopie de la zone métallique (Au) et de la zone diélectrique (SiO₂)	p 95
III-6 Spectroscopie de nanorods de CdSe 8x80 nm déposés sur un substrat de SiO₂	p 96
III-7 Spectroscopie des nanorods de CdSe@CdS déposés sur un substrat de SiO₂.....	p 97

III-8 Spectroscopie de nanorods de CdSe 8x80 nm déposés sur des électrodes interdigitées	p 98
III-9 Spectroscopie des nanorods de CdSe@CdS déposés sur des électrodes interdigitées.....	p 99
III-10 Conclusion.....	p 100

Chapitre IV :

Assemblage de nanocristaux anisotropes par un champ électrique externe

IV-1 Principe : théorie de l'électrocinétique des nanoparticules.....	p 103
IV-2 Interaction entre le champ électrique et les NRs.....	p 103
IV-2.1 Le moment dipolaire.....	p 105
IV-2.2 La polarisation et la pyroélectricité.....	p 106
IV-2.3 Partie expérimentale.....	p 109
IV-3 Etude en fonction de la valeur nominale de champ électrique pour les nanorods de CdSe 4x21nm.....	p 109
IV-4 Etude en fonction du champ électrique en présence d'une source UV pour les nanorods de CdSe 4x21nm.....	p 110
IV-5 Etude en fonction de l'évaporation.....	p 114
IV-6 Etude en fonction de l'architecture.....	p 116
IV-7 Etude en fonction du rapport de forme des nanorods : nanorods de CdSe 8x80 nm.....	p 117
IV-8 Etude du rôle du solvant : toluène vs <i>p</i>-xylène.....	p 119
IV-9 Assemblage des nanorods de CdSe@CdS.....	p 120
IV-10 Discussion.....	p 122
IV-10.1 Etude avec le champ électrique seul.....	p 122
IV-10.2 Présence des charges – Electrophorèse.....	p 123
IV-10.3 Alignement des NRs sous application d'un champ électrique et d'une excitation UV.....	p 124
IV-10.4 Paquets de NRs sous application d'un champ électrique et d'une excitation UV.....	p 126
IV-10.5 Rôle de l'évaporation du solvant.....	p 128
IV-10.6 Nanorods de CdSe@CdS.....	p 128
IV-11 Conclusion.....	p 130

CONCLUSION

p 133

Liste des abréviations

A	Absorbance
a_B	Rayon de Bohr de l'exciton
ac	Champ électrique alternatif (<i>alternative current</i>)
AR	Aspect Ratio (Rapport de forme)
Au	Or
Cd	Cadmium
CdO	Oxyde de cadmium
CFA	Assemblage par force de capillarité
CdSe@CdS	Nanocristal de CdSe cœur recouvert par une coquille de CdS
CdSe@ZnS	Nanocristal de CdSe cœur recouvert par une coquille de ZnS
cs	champ sombre
cc	champ clair
dc	Champ électrique continu (<i>direct current</i>)
DDPA	Acide dodecylphosphonique
DEP	Dielectrophorèse
DPA	Acide decylphosphonique
DRX	Diffraction des Rayons X
E	Paramètre d'étalement
EBL	Lithographie à faisceau d'électrons (<i>electron beam lithography</i>)
EFM	Microscop(i)e à force électrique
E_g	Largeur de la bande interdite (<i>Energy gap</i>)
EJM	Epitaxie par jets moléculaires
EP	Electrophorèse
FWHM	Largeur à mi-hauteur (<i>Full width at half maximum</i>)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie)
I	Intensité du pic d'émission
JCPDS	Comité sur les standards de la diffraction des poudres (<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>)
k_BT	Energie thermique
L	Longueur du nanorod
LB	Lumière blanche

LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie)
m_e^*	Masse effective de l'électron
m_h^*	Masse effective du trou
MEB	Microscop(i)e Electronique à Balayage
MET	Microscop(i)e Electronique en Transmission
m(eV)	milli électron volt
MOCVD	Déposition par voie chimique metallo-organique
n	Indice de réfraction
NA	Ouverture numérique
NC(s)	Nanocristal(aux)
NR(s)	Nanorod(s)
ODPA	Acide octadecylphosphonique
OPV	Oligo(phénylène vinylène)
P_0	Polarisation interne
PDMS	Polydimethylsiloxane
PL	Photoluminescence
PMMA	Polyméthylmétacrylate
RQ	Rendement Quantique de Fluorescence
S	Sursaturation
Se	Sélénium
TEB	Biréfringence électrique transitoire
TOP	Trioctylphosphine
TOPO	Oxyde de Trioctylphosphine
TOPSe	Sélénium dissout dans le trioctylphosphine
UV	Ultraviolet
UV-vis	Ultraviolet-visible
V_{BaB}	Energie potentielle d'interaction Van der Waals bout à bout (<i>end by end</i>)
V_{CaC}	Energie potentielle d'interaction Van der Waals côte à côte (<i>side by side</i>)
VdW	Van der Waals
V_{BaB}^D	Energie d'interaction dipolaire bout à bout (<i>end by end</i>)
V_{CaC}^D	Energie d'interaction dipolaire côte à côte (<i>side by side</i>)
V_{Sc}	Energie potentielle d'interaction entre le nanorod et le substrat, quand le nanorod est vertical
V_{SB}	Energie potentielle d'interaction entre le nanorod et le substrat, quand le nanorod est horizontal

W	Wurtzite
ZB	Zinc blende
μ	Moment dipolaire
μ_0	Moment dipolaire permanent (ou intrinsèque)
$\mu_i(\mathbf{E})$	Moment dipolaire induit, généré par un champ électrique
$\mu_i(\text{UV})$	Moment dipolaire induit, généré par l'irradiation ultraviolette

Introduction générale

Les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux (*Quantum Dots*) représentent la preuve tangible des effets que la mécanique quantique entraîne lorsque la taille d'un matériau massif diminue à l'échelle nanométrique. Ces nanocristaux, constitués par exemple de CdSe, InP ou PbSe, fluorescent à température ambiante lorsqu'on les excite avec une lumière ultraviolette, et ils couvrent une large gamme spectrale d'émission par simple modulation de la taille. Les nanocristaux possèdent des propriétés optiques et électroniques remarquables, suscitant un grand intérêt, que ce soit à des fins technologiques, ou sur un plan de recherche fondamental.

Contrairement aux boîtes quantiques fabriquées en phase solide, les nanocristaux peuvent être manipulés en solution grâce à une couche de molécules organiques à leur surface, les ligands, qui les stabilisent sous forme de colloïdes. Leur surface peut aussi être fonctionnalisée en vue d'une interaction spécifique avec d'autres molécules. Les nanocristaux sont donc, grâce à leurs propriétés optiques et leur présence en solution, des bons candidats pour des applications potentielles dans des domaines divers : de la biologie à l'optoélectronique, sans oublier le photovoltaïque. Ils sont utilisés de façon croissante dans le domaine du marquage fluorescent de molécules biologiques ^[1,2] pour l'exploration du vivant (imagerie de tissus biologiques ^[3], marquage de tumeurs ^[4]). Parmi les applications dans le domaine de l'électronique, on peut citer la fabrication de matériaux hybrides nanocristaux/polymères conjugués pour la réalisation de cellules photovoltaïques ^[5,6]. Enfin l'émission modulable, et stable, des nanocristaux semi-conducteurs les rend des candidats intéressants comme chromophores dans les diodes électroluminescentes ^[7]. Ces dernières peuvent émettre de la lumière polarisée ^[8] si on utilise comme composants actifs des nanobâtonnets (*nanorods* en anglais), des nanocristaux allongés qui polarisent la lumière.

Les nanorods sont intéressants en raison de leur géométrie cylindrique. Ils peuvent être employé aussi bien dans les cellules solaires hybrides ^[9], pour en améliorer les performances, que dans les écrans plats. En effet, plusieurs études ont montré que les nanorods peuvent s'auto-organiser dans les phases typiques des cristaux liquides (smectiques, nématiques), à partir de solutions colloïdales concentrées ^[10,11]. De nos jours la synthèse chimique permet d'obtenir des nanocristaux de formes et tailles contrôlées, on cherche donc à parvenir au même niveau de maîtrise pour le contrôle de leur assemblage. Cette étape est cruciale pour l'intégration de ces nanostructures dans des dispositifs optoélectroniques. Pour ce qui concerne les nanorods semi-conducteurs, le contrôle de l'assemblage correspond à leur alignement. Malgré leur anisotropie intrinsèque, peu de travaux décrivent l'alignement des nanorods semi-conducteurs, en employant notamment les forces capillaires ^[12] ou les forces électriques ^[13,14].

Ce travail de thèse a été effectué en collaboration entre 2 laboratoires : le Laboratoire d'Electronique Moléculaire, Organique et Hybride (LEMOH) et le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM).

Cette collaboration a été mise en place car le but de cette thèse est double, à la fois la synthèse et l'assemblage des nano-objets. Il s'agit d'une part de synthétiser des nanorods de CdSe et de type cœur@coquille asymétrique CdSe@CdS, et d'autre part d'assembler ces nanorods d'une façon contrôlée entre des électrodes, à l'aide des forces électriques. Cette thématique répond à un besoin clé dans le domaine de la nanoélectronique : celui du positionnement contrôlé de nano-objets à des endroits spécifiques/prédéfinis d'un substrat. La thèse s'inscrit plus particulièrement dans le cadre du programme « Chimtronique », Chimie pour la nanoélectronique, du CEA.

Ce manuscrit comprend 4 chapitres, développés de la façon suivante :

Le Chapitre I expose les généralités sur les nanocristaux semi-conducteurs. Ce chapitre introduit le concept du confinement quantique, la synthèse des nanocristaux et le contrôle de leur forme, et les propriétés spécifiques des nanorods par rapport aux nanocristaux sphériques. La deuxième partie du chapitre est dédiée à l'assemblage des nanocristaux, et en particulier aux forces mises en jeu dans ces systèmes.

Le Chapitre II décrit différentes stratégies de synthèse des nanorods. En particulier, il détaille les propriétés optiques, morphologiques et structurales de quatre tailles de nanorods de CdSe et les caractéristiques d'une nouvelle classe de nanorods cœur@coquille, ayant le cœur sphérique (CdS) et la coquille allongée (CdSe).

Le Chapitre III est consacré d'une part à la description de la technique de lithographie optique, employée pour fabriquer les électrodes pour l'assemblage ; et d'autre part à la description des montages expérimentaux utilisés pour réaliser les assemblages. La dernière partie de ce chapitre illustre les résultats de spectroscopie de photoluminescence sur substrat pour deux types de nanorods.

Le Chapitre IV, enfin, est consacré à l'assemblage assisté par forces électriques externes des nanocristaux préalablement synthétisés entre des électrodes interdigitées. Le suivi de l'alignement des nanorods sous champ électrique, avec application éventuelle d'une irradiation ultraviolette, sera étudié en détail.

-
- ¹ Yu, W. W.; Chang, E.; Drezek, R.; Colvin, V. L., Water-soluble quantum dots for biomedical applications. *Biochemical and Biophysical Research Communications* **2006**, 348, (3), 781-786.
- ² Pradhan, N.; Battaglia, D. M.; Liu, Y.; Peng, X., Efficient, stable, small, and water-soluble doped ZnSe nanocrystal emitters as non-cadmium biomedical labels. *Nano Letters* **2007**, 7, (2), 312-317.
- ³ Li, L.; Daou, T. J.; Texier, I.; Tran T. K. C.; Nguyen Q. L. ; Reiss, P., Highly Luminescent CuInS₂/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Cadmium-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging. *Chemistry of Materials* , 2009, 21, (12), 2422-2429.
- ⁴ Chen, L-D.; Liu, J.; Yu, X-F.; He, M.; Pei, X-F.; Tang, Z-Y.; Wang, Q-Q.; Pang, D-W.; Li, Y., The biocompatibility of quantum dot probes used for the targeted imaging of hepatocellular carcinoma metastasis. *Biomaterials* **2008**, 29, (31), 4170-4176.
- ⁵ Gur, I.; Fromer, N. A.; Chen, C. P.; Kanaras, A. G.; Alivisatos, A. P., Hybrid solar cells with prescribed nanoscale morphologies based on hyperbranched semiconductor nanocrystals. *Nano Letters* **2007**, 7, (2), 409-414.
- ⁶ Sun, B. Q.; Greenham, N. C., Improved efficiency of photovoltaics based on CdSe nanorods and poly(3-hexylthiophene) nanofibers. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, 8, (30), 3557-3560.
- ⁷ Bae, W. K.; Kwak, J.; Park, J. W.; Char, K.; Lee, C.; Lee, S., Highly Efficient Green-Light-Emitting Diodes Based on CdSe@ZnS Quantum Dots with a Chemical-Composition Gradient. *Advanced Materials* 2009, 21, (17), 1690-+
- ⁸ Hikmet, R. A. M.; Chin, P. T. K.; Talapin, D. V.; Weller, H., Polarized-light-emitting quantum-rod diodes. *Advanced Materials* **2005**, 17, (11), 1436-+.
- ⁹ Zhong, H.; Zhou, Y.; Yang, Y. ; Yang, C.; Li, Y., Synthesis of type II CdTe-CdSe nanocrystal heterostructured multiple-branched rods and their photovoltaic applications. *Journal Of Physical Chemistry C* 2007, 111, (17) 6538-6543.
- ¹⁰ Li, L. S.; Walda, J.; Manna, L.; Alivisatos, A. P., Semiconductor nanorod liquid crystals. *Nano Letters* **2002**, 2, (6), 557-560.
- ¹¹ Li, L. S.; Alivisatos, A. P., Semiconductor nanorod liquid crystals and their assembly on a substrate. *Advanced Materials* **2003**, 15, (5), 408-+.
- ¹² Querner, C.; Fischbein, M. D.; Heiney, P. A.; Drndic, M., Millimeter-scale assembly of CdSe nanorods into smectic superstructures by solvent drying kinetics. *Advanced Materials* **2008**, 20, (12), 2308-+.
- ¹³ Ryan, K. M.; Mastroianni, A.; Stancil, K. A.; Liu, H. T.; Alivisatos, A. P., Electric-field-assisted assembly of perpendicularly oriented nanorod superlattices. *Nano Letters* **2006**, 6, (7), 1479-1482.
- ¹⁴ Hu, Z. H.; Fischbein, M. D.; Querner, C.; Drndic, M., Electric-field-driven accumulation and alignment of CdSe and CdTe nanorods in nanoscale devices. *Nano Letters* **2006**, 6, (11), 2585-2591.
-

Chapitre I

Généralités sur les nanocristaux



I-1 Structure électronique des nanocristaux semi-conducteurs, confinement quantique.

Les nanocristaux ou nanoparticules sont caractérisés par le fait que leurs trois dimensions sont réduites à la taille nanométrique ($<100\text{nm}$). Cette réduction en taille entraîne un changement de leurs propriétés physiques (e.g. température de fusion, propriétés optiques, électriques, magnétiques) ^[15,16,17,18,19].

Il existe de nombreux types de nanoparticules de natures différentes telles que des nanoparticules à base de métaux (ex: $\text{Au}^{[20]}$, $\text{Ag}^{[21]}$, $\text{Ni}^{[22]}$); de semi-conducteurs élémentaires (ex: $\text{Si}^{[23]}$, $\text{Ge}^{[24]}$) ; d'oxydes (ex : $\text{TiO}_2^{[25]}$, $\text{ZnO}^{[26]}$) et de semi-conducteurs composés (ex : CdSe , $\text{InP}^{[27]}$, $\text{PbSe}^{[28]}$).

Les nanocristaux synthétisés et utilisés dans le cadre de cette thèse sont des nanocristaux de semi-conducteurs composés. Ils appartiennent à la famille des semi-conducteurs II-VI, c'est-à-dire qu'ils sont composés d'éléments comportant deux électrons de valence (colonne 12 du tableau périodique des éléments) et de chalcogènes comportant 6 électrons de valence (colonne 16 du tableau périodique des éléments). Pour comprendre la structure électronique des nanocristaux, il faut revenir à celle du semi-conducteur massif.

A l'état massif, la structure électronique d'un semi-conducteur peut être schématisée par une bande de valence pleine, séparée de la bande de conduction - vide - par une bande interdite de largeur E_g , appelée énergie du gap. Le CdSe massif, par exemple, est un semi-conducteur à gap direct, car le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à la même valeur du vecteur d'onde k sur le diagramme $E(k)$, dans un point qui est appelé Γ . (Figure I-1).

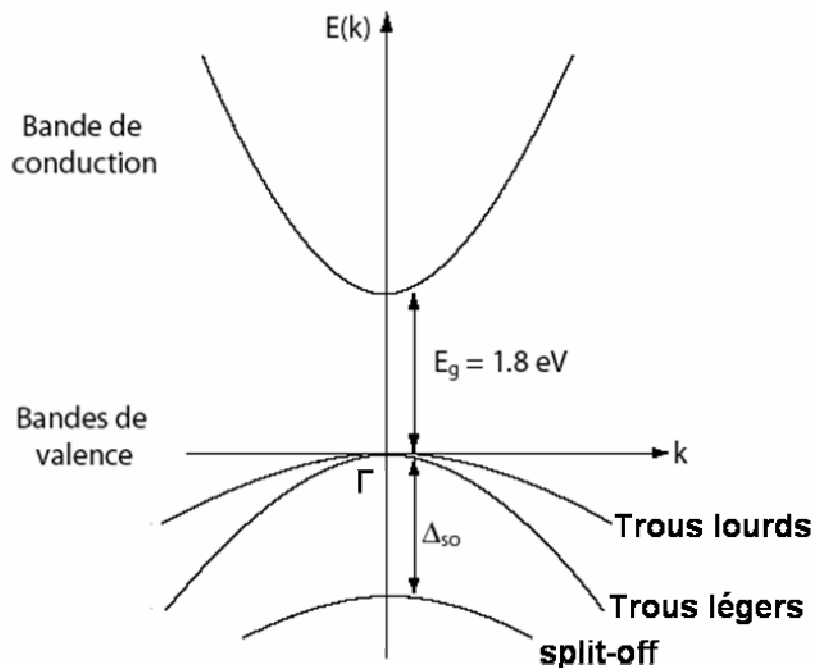


Figure I-1: Structure de bande du CdSe massif. L'énergie de la bande interdite $E_g=1,8\text{eV}$. On remarque la présence de trois bandes distinctes pour les trous, appelées bande des trous lourds, bande des trous légers et bande *split-off*. Cette dernière est séparée des deux autres d'une énergie Δ_{so} , due au couplage spin-orbite.

La bande de valence du CdSe est essentiellement constituée des orbitales p du Sélénium (de configuration $([Ar]3d^{10}4s^24p^4)$, tandis que la bande de conduction provient des orbitales s du Cadmium (configuration $[Kr]4d^{10}5s^2$)^[29]. La bande de conduction est unique et peut être considérée comme parfaitement parabolique, tandis que la bande de valence est dégénérée six fois et sa courbe est plus complexe. Dans les semi-conducteurs, à température différente de zéro, les porteurs de charge peuvent être des électrons dans la bande de conduction, et des trous dans la bande de valence^[30]. La structure fine de la bande de valence du CdSe révèle la présence de trois bandes distinctes pour les trous (Figure I-1), qui est attribuée à l'importante interaction spin-orbite[†] dans le sélénium. Il existe deux bandes dégénères, celle de plus forte courbure est appelée bande des trous légers et celle de courbure moindre est dite bande des trous lourds^[29], cette dénomination étant associée à leur propre masse effective.

Dans le matériau massif l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale au gap ($E \geq E_g$) va entraîner le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui se traduit par la création d'un trou (h^+) dans la bande de valence. L'électron et le trou créés constituent un exciton, et les deux porteurs de charge interagissent par attraction électrostatique. En raison de l'interaction coulombienne, l'électron et le trou ne peuvent pas se déplacer indépendamment. Afin de tenir compte du potentiel cristallin qui voit l'exciton, les masses de l'électron et du trou sont représentées par leurs masses effectives, respectivement m_e^* et m_h^* . L'interaction entre l'électron et le trou peut être décrite par l'Hamiltonien :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon |r_e - r_h|} \quad (1)$$

où r_e et r_h désignent la position de l'électron et du trou, et ϵ est la constante diélectrique du semi-conducteur. Cet Hamiltonien est similaire à l'Hamiltonien défini pour l'atome d'hydrogène^[31], dans lequel la masse de l'électron m_e est substituée par la masse effective de l'électron et la masse du proton m_p par la masse effective du trou.

Par analogie avec l'atome d'hydrogène, l'exciton est caractérisé par son rayon de Bohr a_B , qui correspond à la distance moyenne entre l'électron et le trou. Dans le cas du CdSe a_B est égal à 5.6 nm. La résolution de l'équation de Schrödinger donne les états de l'énergie de l'exciton ; puisque les masses effectives des porteurs de charges sont petites et la constante diélectrique est grande, cela implique que la fonction d'onde de la paire $e^- - h^+$ est étendue sur une région très large, ou que son rayon est très grand^{[32],[33]}.

Lorsque la taille du nanocristal devient comparable au rayon de Bohr de l'exciton, il en résulte que le mouvement des porteurs de charge est fortement confiné. Ce comportement présente des analogies avec le modèle quantique de la particule dans une boîte, où une particule est confinée dans une région finie de l'espace, et elle ne peut prendre que certaines valeurs d'énergies bien définies. Dans un nanocristal le résultat est que les bandes de valence et de conduction se séparent en niveaux discrets (Figure I-2). Ce phénomène de discrétisation de l'énergie est connu sous le nom de confinement quantique. En conséquence, les transitions optiques continues entre les bandes électroniques deviennent discrètes.

[†] Le couplage spin-orbite est l'effet qui couple le moment orbital L de l'électron à son spin S .

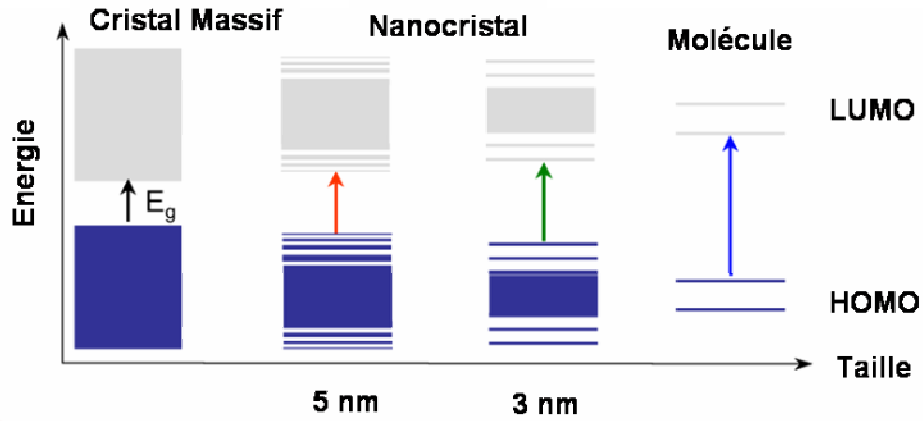


Figure I-2: Evolution de la structure électronique d'un semi-conducteur en fonction de la taille du cristal, et comparaison avec les niveaux énergétiques d'une molécule. Les cristaux de dimension nanométrique peuvent être considérés comme un état intermédiaire entre le solide et la molécule ^[32].

L'énergie minimale nécessaire pour créer une paire électron trou est définie par l'énergie de la bande interdite, qui dépend de la taille du nanocristal. La largeur de bande interdite d'un nanocristal de rayon r est donnée par la formule suivante ^{[34],[35]}:

$$E_g = E_g^{solide} + \frac{h^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_e} + \frac{1}{m_h^* m_e} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 r} \quad (2)$$

Le terme E_g^{solide} correspond au gap du cristal massif vers lequel E_g tend quand r croît indéfiniment. Le deuxième terme de l'équation (2) est le terme de « confinement quantique » calculé dans l'hypothèse d'un puits de potentiel sphérique dans lequel sont confinés un électron et un trou de masses effectives m_e^* et m_h^* (sans dimension). Enfin le troisième terme est le terme d'attraction coulombienne entre l'électron et le trou. Le confinement quantique entraîne une augmentation du gap lorsque la taille du nanocristal diminue. Dans les nanocristaux de semi-conducteurs il est donc possible de varier leur gap par la modulation de leur taille.

Il existe deux cas limites du confinement, appelés confinement faible et confinement fort, un concept proposé par Efros *et al.* ^[36]. Lorsque la taille de l'exciton, et donc son rayon r , est beaucoup plus grand que le rayon de Bohr a_B ($r \gg a_B$), l'interaction coulombienne de l'exciton domine sur les effets quantiques du confinement et le régime est dit de confinement faible. Au contraire, dans le cas de figure selon lequel $r \ll a_B$, les effets quantiques de confinement sont prépondérants sur les effets d'interaction coulombienne de la paire électron trou, et le régime est dit de confinement fort. Il existe aussi un cas intermédiaire, quand la taille du nanocristal est proche du rayon de Bohr ($r \sim a_B$), qui n'implique ni de discontinuité ni d'autres effets physiques que ceux décrits précédemment. La présentation de l'effet de la taille en termes de confinement quantique faible ou fort permet d'arriver à des expressions analytiques relativement simples de l'énergie de l'exciton, qui décrivent les spectres d'absorption et leur évolution en fonction de la taille du nanocristal.

I-2 Synthèse des nanocristaux par voie chimique

I-2.1 Synthèse des NCs sphériques

Les nanocristaux de semi-conducteur peuvent être fabriqués par voie chimique en phase solide par des techniques de dépôt en phase vapeur comme la déposition par voie chimique metallo-organique (MOCVD)^[37]; ou par voie physique en phase solide par des techniques épitaxiales comme l'épitaxie par jets moléculaires (EJM)^{[38],[39]}; mais également par voie chimique en phase liquide en appliquant les techniques de la chimie des colloïdes.

D'une manière générale les méthodes de préparation des nanocristaux par voie chimique peuvent être divisées en deux catégories. La première concerne les procédures à température ambiante qui impliquent des précipitations de nanocristaux en phase aqueuse soit en présence de stabilisants, soit à l'intérieur de micelles inverses^[40]. La seconde concerne les procédures à haute température, dans des milieux non-aqueux, dont le principe est basé sur la séparation temporelle des étapes de nucléation et de croissance des nanocristaux.

a) Synthèse en milieux aqueux

Historiquement la synthèse en phase aqueuse a été la première méthode de préparation des nanocristaux semi-conducteurs. Les réactifs appropriés étaient mélangés à des stabilisants de type surfactants ou polymères^{[41],[42]}. Les surfactants se lient à la surface du NC et stabilisent les particules par gêne stérique ou répulsion électrostatique dans le cas de stabilisants chargés. En parallèle de cette technique monophasique, une technique biphasique basée sur la précipitation des NCs dans des micelles inverses a été développée^[43]. Dans ce cas, des gouttelettes d'eau de taille nanométrique (phase dispersée) sont stabilisées dans une huile (phase continue) par un surfactant amphiphile. Ces gouttelettes servent de microréacteurs pour la croissance des NCs et évitent en même temps l'agglomération des particules. Ces deux méthodes ont pour avantage la simplicité de leurs conditions expérimentales et l'utilisation de réactifs standards. Cependant elles présentent certaines limites^[44]: les NCs obtenus sont généralement faiblement cristallins à cause de la température de réaction peu élevée, le rendement de synthèse est souvent bas et la dispersion en taille des NCs synthétisés est la plupart du temps supérieure à 15%, ce qui nécessite une étape supplémentaire de séparation en taille pour l'obtention d'échantillons monodisperses.

b) Synthèse en milieux non-aqueux

L'introduction des méthodes de préparation à haute température ($T \geq 300^\circ\text{C}$) en 1993^[45] a constitué une avancée très importante pour la synthèse de NCs de semi-conducteur beaucoup plus monodisperses que ceux fabriqués en phase aqueuse. Dans ce cas, l'utilisation de précurseurs organométalliques neutres dans un solvant organique à haut point d'ébullition est préférée à des précurseurs ioniques dans l'eau ou d'autres solvants polaires.

Comme démontré par les travaux de LaMer et Dinegar ^[46], la synthèse de colloïdes monodisperses *via* nucléation homogène nécessite une séparation dans le temps de la nucléation et de la croissance des germes. Le diagramme de LaMer (Figure I-3) montre l'évolution de la sursaturation de la solution en fonction du temps, et il est très utile pour visualiser comment la barrière de potentiel peut induire la nucléation instantanée.

La concentration en monomères, qui est la sous-unité la plus petite du cristal massif, augmente constamment avec le temps. La nucléation ne se produit pas à l'étape I, même dans des conditions de sursaturation ($S > 1$), car la barrière de potentiel est très haute pour la nucléation homogène. Dans l'étape II, au cours de laquelle la nucléation se produit, la sursaturation est suffisamment importante pour dépasser la barrière d'énergie de la nucléation (S_c), ce qui conduit à la formation et l'accumulation de germes stables. Puisque la vitesse de consommation de monomères résultant des processus de nucléation et de croissance excède leur vitesse d'approvisionnement des monomères, la concentration en monomères décroît jusqu'à atteindre le niveau où la vitesse de nucléation (nombre de germes formés par unité de temps) est nulle. Au-dessous de ce niveau, le système entre dans la phase de croissance (étape III), au cours de laquelle la nucléation est arrêtée et les particules continuent à grandir tant que la solution est sursaturée.

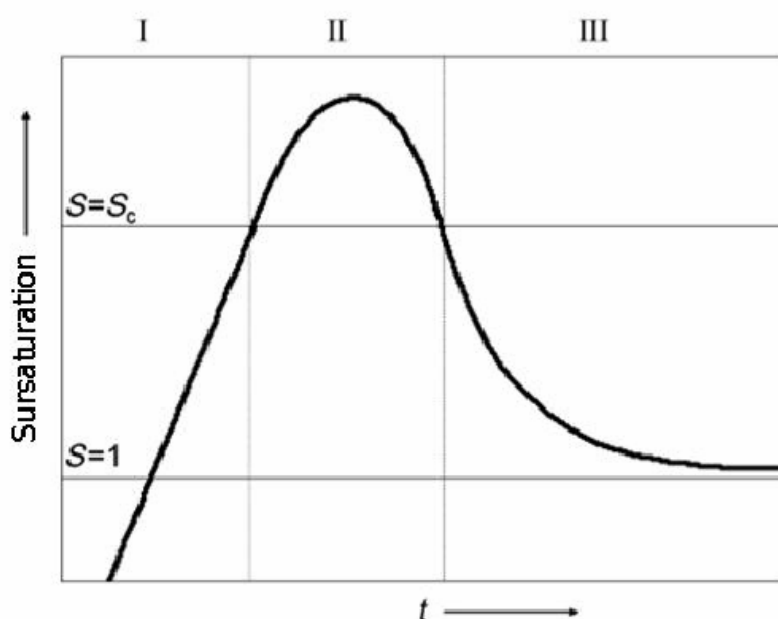


Figure I-3: Diagramme de LaMer: changement du degré de sursaturation S en fonction du temps ^[47]. S_c correspond à la sursaturation critique.

Expérimentalement, la séparation de la nucléation et de la croissance peut être réalisée par l'injection rapide, par exemple dans le cas de CdSe, du précurseur de sélénium dans un solvant chaud contenant le précurseur de cadmium : c'est la technique de l'injection à chaud. La formation des NCs se déroule alors en plusieurs étapes successives, illustrées en Figure I-4a.

Initialement, le précurseur de cadmium se trouve à la concentration C_0 dans le solvant. L'injection du précurseur de sélénium fait monter la concentration en « monomères » au-dessus du seuil de nucléation et par conséquent des germes de CdSe se forment. La consommation des précurseurs pour la formation des germes entraîne la diminution de la concentration dans le milieu. Quand celle-ci passe en-dessous du

seuil de nucléation, la formation des germes s'arrête immédiatement. L'injection du précurseur de sélénium doit donc être très rapide afin d'avoir une nucléation quasi-instantanée, qui est la clé pour l'obtention de NCs monodisperses. Ensuite, les germes croissent rapidement de manière homogène par consommation des précurseurs restants en solution. Quand il n'y a plus assez de précurseurs en solution pour permettre une croissance homogène, la phase dite de maturation d'Ostwald commence. [48],[49] Pendant cette phase, les particules plus petites – qui ont une énergie de surface plus élevée – vont se dissoudre au profit de la croissance des particules plus grandes, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Le résultat est que globalement le nombre de particules diminue, tandis que la taille moyenne augmente. Généralement la maturation d'Ostwald conduit à une dispersion en taille de l'ordre de 15% à 20% [50]. Il faut donc arrêter la réaction avant cette dernière phase afin d'obtenir des nanocristaux monodisperses (Les NCs sont considérés monodisperses quand $\Delta d/d < 10\%$, avec Δd l'écart type et d la valeur moyenne d'une gaussienne).

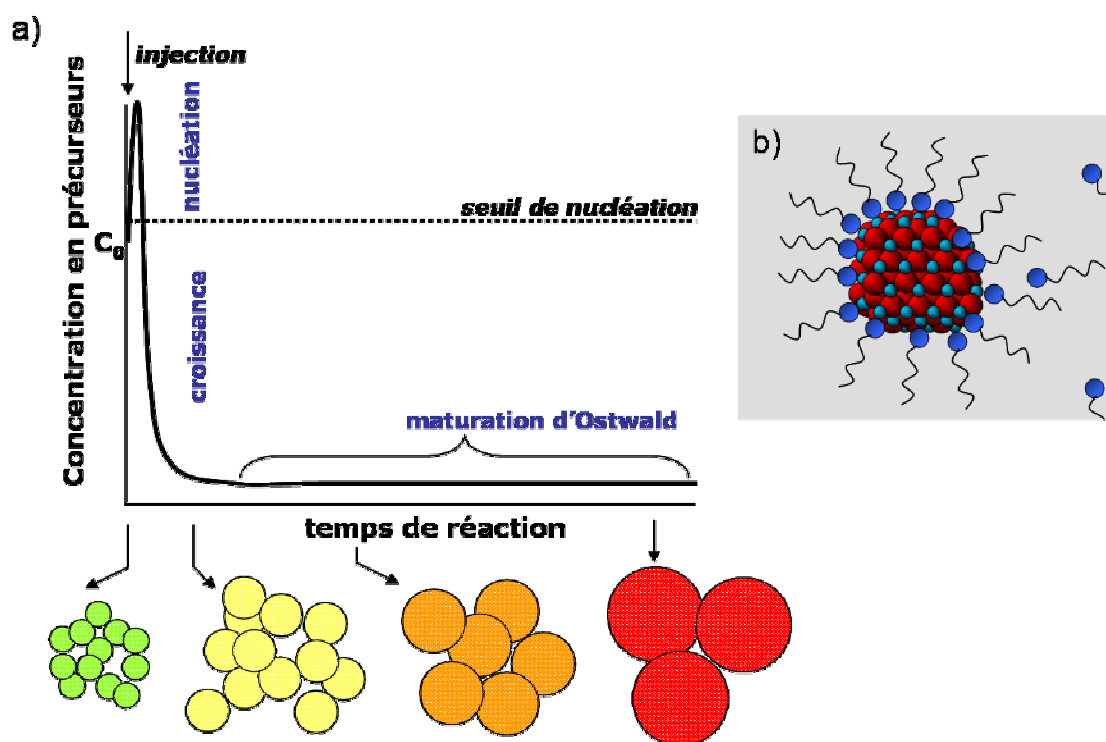


Figure I-4: a) Schéma des étapes du déroulement de la synthèse de NCs: nucléation homogène par l'injection rapide des précurseurs, croissance des germes par consommation des précurseurs en solution, suivie de la dissolution des germes plus petits au profit des plus gros [51]. b) Schéma d'un nanocristal colloïdale.

Pour éviter leur coalescence lors de la synthèse chimique, il est nécessaire de stabiliser les nanocristaux par des molécules capables de se fixer à la surface des nanocristaux. Ainsi à l'issue de la synthèse les nanocristaux colloïdaux sont constitués d'un cœur inorganique entouré d'une couche de molécules organiques, les ligands, dont la présence à leur surface provoque une répulsion suffisante pour empêcher leur agrégation et dans le même temps leur confère leur solubilité et leur réactivité (Figure I-4b). La nature de l'interaction entre le ligand (base de Lewis) et les atomes de cadmium de la surface du nanocristal (acide de Lewis) est de type liaison de coordination. Les ligands ne sont donc pas liés de manière covalente aux nanocristaux, ce qui permet d'une part la croissance des cristaux à température élevée, et d'autre part l'échange de ces ligands qui consentirait l'introduction de fonctionnalités diverses.

I-2.2 Contrôle de la forme du nanocristal

Les propriétés des nanocristaux dépendent – en plus de leurs dimensions – de leur forme. Parmi les facteurs qui peuvent influencer la forme des nanocristaux pendant leur croissance, il y a l'énergie de surface associée à chaque face cristallographique ; l'adsorption sélective des ligands ; et le contrôle cinétique ou thermodynamique de la réaction. Les germes formés à partir d'une solution sursaturée peuvent présenter a priori des structures cristallines distinctes, selon la température ^[52] et les ligands utilisés ^{[53],[54]}. Dans le cas des semi-conducteurs II-VI les deux structures sont zinc blende (ZB) et wurtzite (W) (Figure I-5). Pour le CdSe, la structure ZB est la phase thermodynamiquement stable à une température au-dessous de 250°C, alors que la structure wurtzite est plus stable à haute température ($\sim 300^\circ\text{C}$) ^[55].

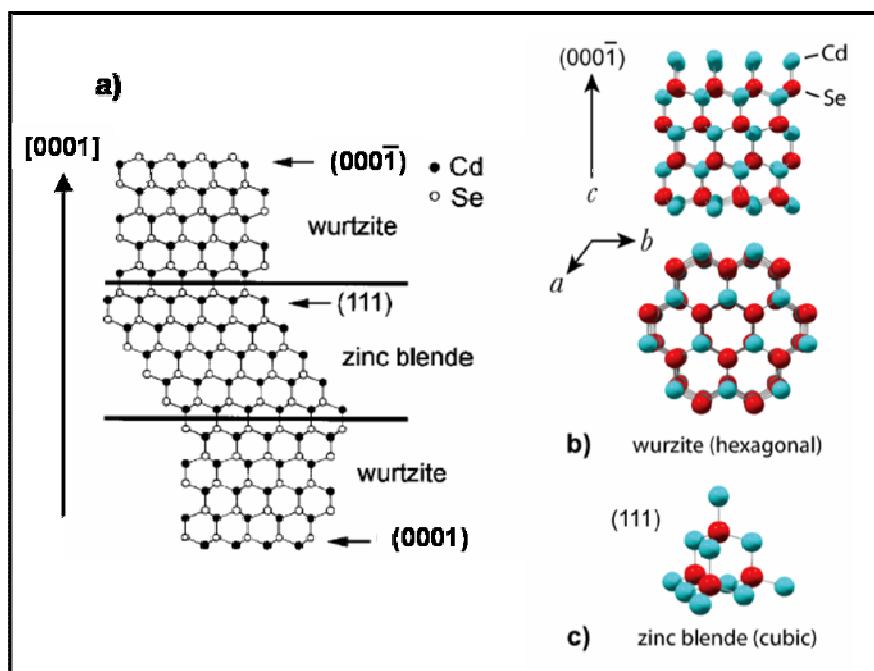


Figure I-5: a) Représentation bidimensionnelle de la structure hexagonale wurtzite et de la structure cubique zinc blende. La structure wurtzite a un empilement ABAB, tandis que la structure zinc blende présente un empilement ABC ABC ^[56]. (b) La structure cristalline wurtzite selon deux vues: les deux sous-réseaux de Cd et de Se composant le cristal sont hexagonaux compacts. (c) La structure cristalline zinc blende dont les deux sous-réseaux sont cubiques faces centrées.

La nature des ligands joue un rôle déterminant sur la structure des germes, puisqu'ils influencent la conformation du complexe que les ligands forment avec les précurseurs. Les ligands sont composés d'un groupement capable de coordonner le métal et d'un groupement hydrophobe (notamment une longue chaîne alkyle) capable de garantir la solubilité des précurseurs et des nanocristaux dans le milieu réactionnel. Leur fonction est double : pendant la synthèse, à température élevée, ces molécules s'adsorbent et se désorbent de la surface des nanocristaux pour permettre la croissance et la stabilisation des particules; après la synthèse, à température ambiante, elles passivent la surface des nanocristaux et évitent leur agrégation.

Un autre facteur qui contribue à déterminer la forme finale des nanocristaux est l'énergie de surface des faces cristallographiques, car la vitesse de croissance du cristal selon la direction définie par chaque face cristalline est proportionnelle à l'énergie de surface. Dans le cas des nanorods de CdSe, la nucléation génère des germes de structure wurtzite à base hexagonale qui présentent des faces cristallographiques d'énergie différente. Puisque l'énergie de surface de la face $\{000\bar{1}\}$ est plus grande que l'énergie de surface des faces $\{1000\}$ et $\{1100\}$, la vitesse de croissance va être plus importante selon la direction $[0001]$, comme montré dans la Figure I-6 ^[57]. D'une manière générale les ligands peuvent moduler la réactivité des faces cristallographiques, et donc la forme finale des nanocristaux ^[58], comme des calculs *ab initio* l'ont indiqué ^[59]. Des études théoriques sur les interactions entre les ligands et la surface des nanocristaux - pendant la croissance de CdSe wurtzite - ont aussi montré que les ligands ont tendance à se lier de préférence sur des sites pauvres en électrons (électropositifs) ^[60]. Un autre paramètre qui peut influencer le rapport de forme est la longueur des chaînes alkyles, comme décrit par Chaudret *et al.* ^[61] pour la synthèse des nanoparticules du cobalt. Ainsi l'introduction dans le milieu réactionnel de ligands qui se lient en majorité aux faces latérales permet l'élongation des nanocristaux selon la direction axiale c et la formation de nanorods.

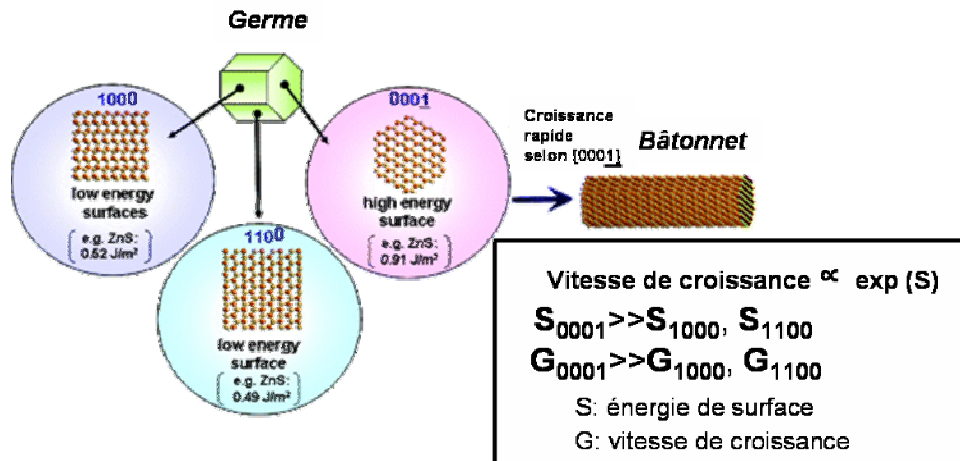


Figure I-6: Croissance anisotrope liée aux réactivités des faces cristallographiques du ZnS ^[57]. Le rapport de forme d'un nanorod est le rapport longueur sur diamètre (L/Φ).

En général les formes isotropes - comme les cubes et les sphères - présentent une structure cristalline symétrique (cubique de type zinc blende ou NaCl) tandis que les formes anisotropes - comme les rods et les disques - présentent une structure cristalline asymétrique (hexagonale wurtzite ou quadratique anatase). Toutefois, la nucléation et la croissance peuvent avoir lieu dans des structures cristallines différentes, ce qui va entraîner comme conséquence la formation de nanocristaux avec une coprésence de phases et morphologies inédites. L'exemple le plus représentatif est celui des tétrapodes de CdSe (Figure I-7), car à partir des faces équivalentes $\{111\}$ d'un cœur tétraédrique zinc blende de forme pyramidale se forment des bâtonnets dans la structure wurtzite selon la direction $[0001]$ ^[57]. Le tétrapode est donc une structure ramifiée, et la ramification est possible car les deux structures cristallines présentent des énergies très proches, et elles peuvent coexister dans les mêmes conditions de température et pression (polytypisme) ^[62]. Le passage d'une structure cristalline à l'autre peut être induit cinétiquement : l'augmentation de la vitesse de croissance favorise la phase cubique, au contraire des vitesses de croissance plus lentes favorisent la phase hexagonale ^[58]. Le groupe d'Alivisatos ^[63] a montré

qu'il était possible d'intervenir sur la vitesse de croissance (en modulant le rapport des deux précurseurs et la concentration de ligand) afin de former des tétrapodes de CdTe avec des diamètres et des longueurs de bras contrôlés. Ils ont montré qu'en augmentant le rapport des deux précurseurs, la réaction est maintenue en régime de croissance cinétique, ce qui a comme conséquence la formation de bras plus longs. En même temps, une augmentation de la concentration de ligand favorise la formation de plus gros diamètres.

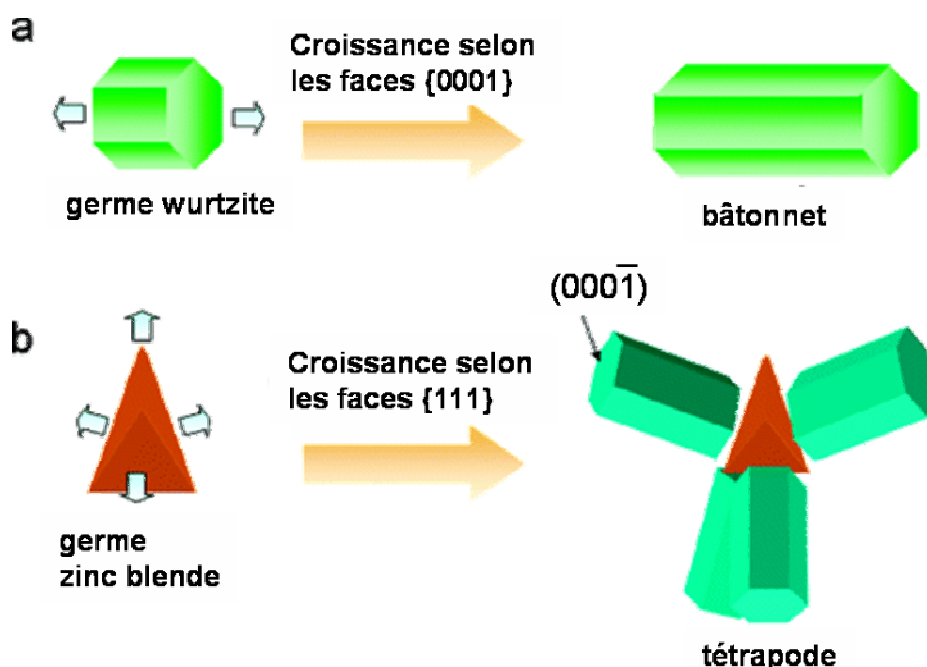


Figure I-7: (a) Schéma d'un germe de wurtzite qui se développe selon une structure allongée, nommée nanorod. (b) À partir d'un germe de structure zinc blende la croissance des bras dans la structure wurtzite est possible, cette structure est appelée tétrapode ^[57].

En effet, la forme finale des nanocristaux est aussi contrôlée par le type de régime, cinétique ou thermodynamique, de la croissance. Le contrôle thermodynamique est caractérisé par un apport suffisant d'énergie thermique ($k_B T$) et un apport assez bas de précurseurs: les germes croissent d'une façon isotrope et ils se transforment en nanocristaux dont la forme minimise l'énergie de surface (cubes et sphères). Au contraire, le régime de croissance sous contrôle cinétique est caractérisé par un apport élevé de monomères, et par des températures plus basses : les germes croissent de façon anisotrope.

Le régime de croissance cinétique ou thermodynamique va donc dépendre de la température et de la concentration des précurseurs en solution, c'est-à-dire du contrôle de la sursaturation.

Historiquement deux mécanismes ont été proposés pour expliquer la croissance des nanocristaux allongés : le mécanisme de croissance par absorption sélective ^[56] et le mécanisme de croissance contrôlé par la diffusion ^[64]. Selon le premier modèle toutes les faces cristallographiques sauf les faces (0001) et (000 $\bar{1}$) sont recouvertes par les molécules d'acides phosphoniques, par conséquent le nanocristal pousse de façon unidirectionnelle (Figure I-8). Selon le deuxième modèle, la diffusion des monomères – et donc le gradient de concentration – vers les faces du nanocristal est l'étape déterminante de la croissance.

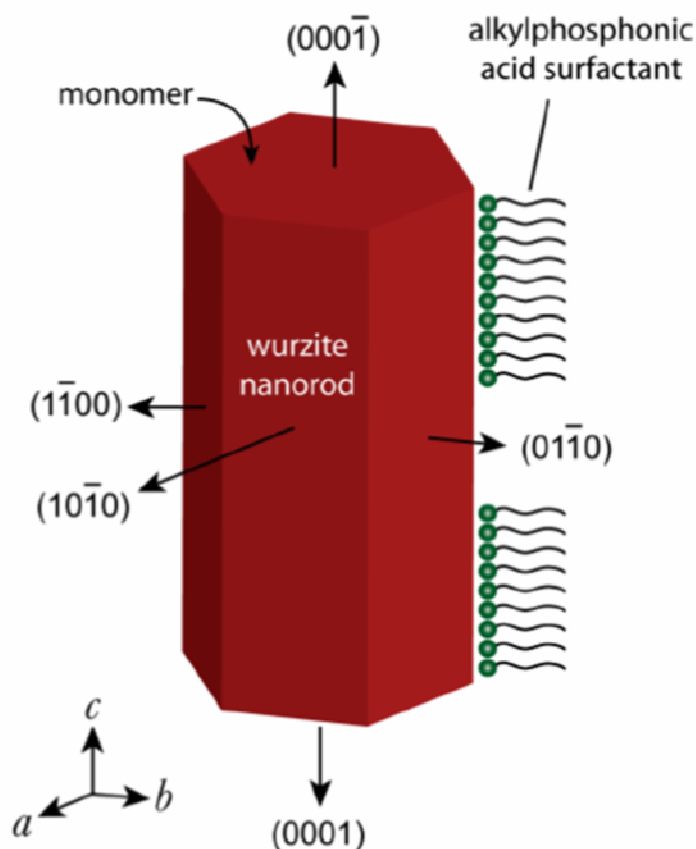


Figure I-8: (a) Modèle d'un nanorod de CdSe de structure cristalline wurtzite, avec les différentes faces cristallographiques^[56]. Les acides alkylphosphoniques se lient de préférence aux faces latérales. L'ajout des monomères aux faces de plus grande énergie (0001) et $(000\bar{1})$ promeut la croissance anisotrope dans la direction de l'axe c .

Le premier modèle, basé sur l'énergie de surface de chaque face et sur l'énergie de liaison entre les ligands et les faces du cristal, propose donc une argumentation purement thermodynamique. Cependant cet argument n'explique pas l'évolution des formes qui a lieu loin de l'équilibre, quand la concentration de monomères est élevée^[64]. La concentration des monomères en solution joue, en effet, un rôle clé dans la détermination et dans l'évolution des formes reportées en littérature. En particulier, la concentration requise augmente selon l'ordre : nanocristaux sphériques, en forme de grain de riz (faiblement allongés), bâtonnets et structures ramifiées^[65].

Afin de comprendre la relation existante entre la nucléation et la croissance de nanocristaux anisotropes, on peut tout d'abord supposer que le potentiel chimique des nanocristaux est proportionnel à la densité d'atomes surfaciques, et cette hypothèse est valable pour des nanocristaux sphériques ou anisotropes. La Figure I-9 illustre la variation du potentiel chimique avec la forme d'un nanocristal. Le graphique montre la forte dépendance qui existe entre le potentiel chimique et la taille d'un nanocristal sphérique (a) et un nanocristal allongé (b). En particulier, le potentiel chimique double quand on passe d'un nanocristal sphérique de 8nm en diamètre à un nanorod avec un rapport de forme égale à 30. Cela indique qu'en moyenne le potentiel chimique des nanorods est intrinsèquement plus haut. En conséquence la

croissance de nanocristaux allongés nécessite un potentiel chimique plus haut, c'est-à-dire une concentration plus élevée en monomères^[65].

Cette observation confirme que la formation de nanorods est un processus dominé par la cinétique, en conséquence il est essentiel de garantir des concentrations élevées de monomères en solution afin de favoriser la croissance anisotrope.

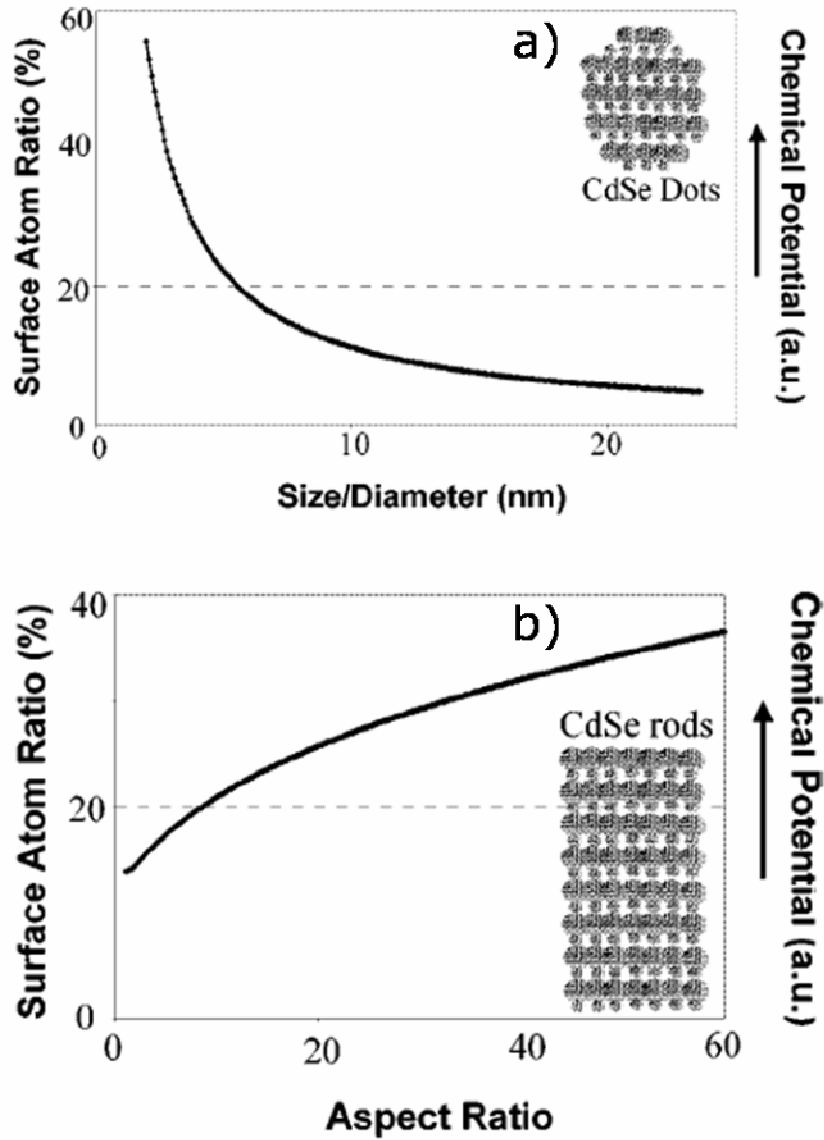


Figure I-9: Evolution du potentiel chimique pour (a) un nanocristal sphérique et (b) un nanorod de CdSe^[65].

I-3 Propriétés optiques des nanocristaux semi-conducteurs

I-3.1 Absorption UV-vis et Photoluminescence

Les nanocristaux colloïdaux forment des solutions transparentes, ce qui facilite l'étude de leurs propriétés optiques par spectroscopie d'absorption et de photoluminescence. Les propriétés optiques sont conditionnées par la structure électronique des nanocristaux, et en particulier par le spectre en énergie des états de l'exciton, qui peut être considéré comme une « quasi-particule » résultant de l'interaction coulombienne entre un trou et un électron.

Les spectres d'absorption ou d'émission vont être modifiés selon la taille des particules et donc de leur *gap*. Ainsi le seuil d'absorption des nanocristaux est déplacé vers les grandes longueurs d'onde – déplacement vers le rouge – lorsque la taille des particules augmente. La discrétisation des niveaux énergétiques explique la présence de pics d'absorption bien définis sur le spectre (Figure I-10a). La position de son maximum – appelé pic excitonique – constitue l'excitation de plus basse énergie du semi-conducteur et correspond à la transition optique du premier état excité. La forme et la largeur de ce pic sont fonction de la dispersion en taille de l'échantillon. Les absorptions à plus basses longueurs d'onde correspondent aux transitions vers les états excités de plus haute énergie. Chaque transition est caractérisée par une force d'oscillateur [†][66], qui représente l'efficacité de l'interaction entre l'électron et le photon.

De même que pour l'absorption, les spectres de photoluminescence vont être modifiés en fonction de la taille des nanoparticules (Figure I-10b). Après l'absorption d'un photon et la formation d'un exciton, celui-ci peut se recombiner de manière radiative. Les photons émis ont une énergie correspondant au *gap* des nanocristaux, le pic de fluorescence aussi se déplace vers les grandes longueurs d'onde quand la taille des particules augmente. Comme pour le pic excitonique, la largeur du pic d'émission est dépendante de la dispersion en taille des nanocristaux.

En analysant plus précisément les spectres dans la Figure I-10, on constate que pour chaque taille de nanocristaux la position du maximum d'émission est déplacée vers le rouge d'une quinzaine de nanomètres par rapport au pic excitonique. Ce déplacement – appelé « décalage de Stokes » – est dû à la structure fine des niveaux d'énergie de l'exciton à l'intérieur du nanocristal. En effet, il existe plusieurs états excités très proches dont certains sont « noirs », d'autres « brillants » (Figure I-11).

Les modèles utilisant l'approximation de la masse effective montrent que, dans le CdSe wurtzite massif, le premier état excité de l'exciton ($1S_{3/2}1S_e$) est dégénéré 8 fois ^[67]. Dans les nanocristaux de CdSe, cette dégénérescence est partiellement levée à cause de l'influence du champ cristallin interne, du couplage spin-orbite, des effets dus au fait que les particules ne sont pas parfaitement sphériques, et de l'interaction d'échange électron-trou. Ce dernier terme est amplifié par le confinement quantique ^[68]. Ainsi, dans les NCs de CdSe, le premier état excité de l'exciton est divisé en 5 sous-niveaux dont certains sont 2 fois dégénérés (Figure I-11).

[†] La théorie classique de l'absorption permet d'introduire une grandeur sans dimensions : la **force d'oscillateur en absorption**, qui peut être définie comme le nombre d'oscillateurs qu'il est nécessaire d'associer à un atome dans l'état i pour que le coefficient classique d'absorption soit égale au coefficient d'Einstein.

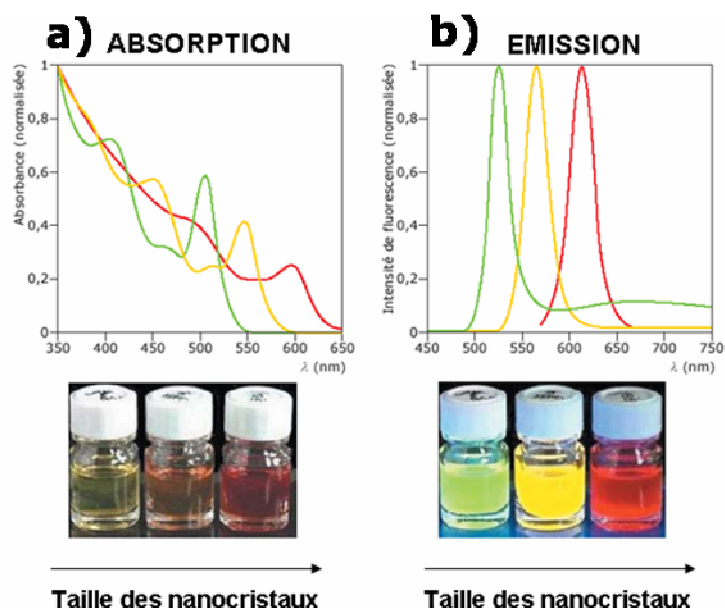


Figure I-10: Evolution des spectres d'absorption (a) et de photoluminescence (b) en fonction de la taille des nanocristaux de CdSe.

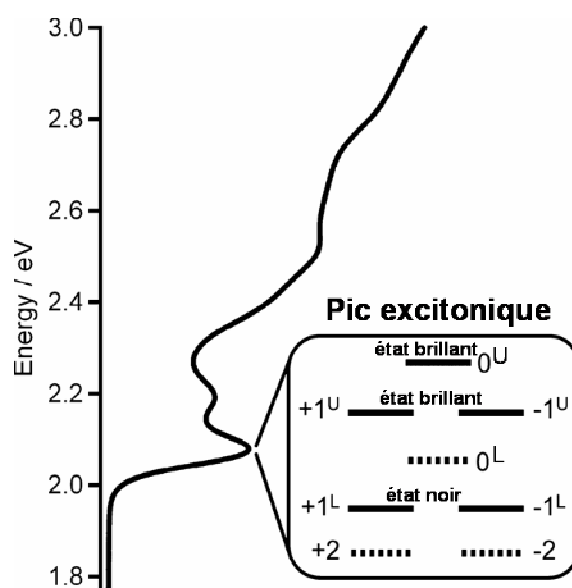


Figure I-11: Représentation schématique du premier état excité de l'exciton dans un nanocristal en relation à un spectre d'absorption UV-vis typique ^[69].

Les états ± 2 et 0^L sont optiquement inactifs. Parmi les états restants (0^U , 1^U et 1^L), l'état 1^L est dit « noir », car sa force d'oscillateur est beaucoup plus faible que celle des états 0^U et 1^U - « brillants ». La position du pic excitonique est donc déterminée par la position des niveaux brillants les plus hauts en énergie, car le niveau noir ne donne pas lieu à l'absorption.

Au contraire, le pic de fluorescence est déterminé par la position du niveau noir de plus basse énergie, car la PL dépend du produit de la force d'oscillateur et de la population de l'état concerné. L'état noir $\pm 1^L$, peuplé après relaxation via phonons, donne donc lieu à la fluorescence, c'est-à-dire la désexcitation radiative. La raie de luminescence est ainsi observée à plus basse énergie (plus grande longueur d'onde)

que le pic d'absorption. Pour des solutions colloïdales concentrées, un deuxième effet concourt à ce décalage du fait de la distribution de taille des nanocristaux. Lors des mesures spectroscopiques sur des ensembles de nanocristaux, les particules de plus petit *gap* peuvent réabsorber la lumière émise par les particules de plus grand *gap* et contribuent ainsi au décalage observé. Pour cette raison, toutes les mesures dans cette thèse ont été effectuées sur des solutions colloïdales fortement diluées, présentant une absorbance du pic excitonique $< 0,2$.

I-3.2 Rendement quantique de fluorescence

Une émission efficace de fluorescence ne peut être obtenue que pour des nanocristaux avec une surface bien passivée. Si ce n'est pas le cas, la désexcitation *via* des canaux non radiatifs peut devenir plus probable que la recombinaison radiative. Pour quantifier l'efficacité d'un nanocristal à émettre un photon, lorsqu'il a été excité par une source lumineuse, on mesure le Rendement Quantique (RQ) de fluorescence. Ce paramètre est défini comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. Il est déterminé ici en relatif, c'est-à-dire en comparant l'intensité de photoluminescence de l'échantillon dont on veut connaître le RQ (RQ_x), avec l'intensité de photoluminescence d'un colorant de référence à RQ connu (RQ_{ref}). Cette comparaison est possible en utilisant les mêmes conditions expérimentales (absorbance et conditions d'excitation) pour les deux mesures. La relation qui permet de calculer le RQ est la suivante :

$$RQ_x = RQ_{ref} \times \frac{A_x}{A_{ref}} \times \frac{I_x}{I_{ref}} \times \left(\frac{n_x}{n_{ref}}\right)^2 \quad (3)$$

Où A_{ref} (A_x) correspond à l'absorbance de la référence (de l'échantillon) à la longueur d'onde d'excitation ; I_{ref} (I_x) correspond à l'aire du spectre d'émission de la référence (de l'échantillon) ; n_{ref} (n_x) est l'indice de réfraction du solvant contenant la référence (l'échantillon).

I-3.3 Effet de clignotement

Un des phénomènes qui affecte le rendement quantique de fluorescence est le « clignotement » des nanocristaux, mis en évidence par Bawendi *et al.* en 1996^[70] par des mesures de PL sur nanocristaux uniques. Ce clignotement consiste en une succession aléatoire de périodes d'émission (On) et d'extinction (Off) de la fluorescence lorsque le nanocristal unique est excité de façon continue, suivant une statistique temporelle décrite par une loi de puissance (loi de Lévy). De manière générale, le caractère intermittent de la photoluminescence est un phénomène physique qui a été observé pour plusieurs types de nanocristaux de semi-conducteurs (InAs^[71], CdTe^[72] et Si^[73]), ainsi que pour d'autres nano-objets individuels, comme les molécules de colorants^[74], les protéines fluorescentes^[75] et les nanotubes de carbone^[76]. A titre d'exemple, la Figure I-12 représente la trace temporelle de la fluorescence de nanocristaux CdSe à température ambiante.

L'origine du clignotement est attribuée à l'existence d'états pièges pour les porteurs de charge, tels que

les liaisons pendantes, localisées à la surface des nanocristaux^{[77],[78]}. Ces sites sont capables de piéger une charge pendant des temps très longs par rapport aux temps radiatifs. Leur présence s'explique par la forte proportion d'atomes en surface, qui est une des caractéristiques des nanocristaux par rapport au matériau massif. La transition d'un état radiatif à un état "Off" s'effectue lorsqu'un électron ou un trou provenant de l'exciton est piégé en surface, laissant un porteur de charge délocalisé dans le cœur du nanocristal^[79], qui résulte donc chargé. Pendant l'état "Off" des processus non radiatifs de type Auger^{§,[80]} ont lieu, et le résultat est une extinction (*quenching*) de la fluorescence. Le temps caractéristique de la recombinaison Auger est plus court (10-100 picosecondes) que le temps d'une recombinaison radiative (nanosecondes)^[81]. Chaque couple électron-trou créé dans le nanocristal chargé se recombine d'une façon non-radiative. Le nanocristal revient à l'état "On" lorsqu'il retourne électriquement neutre, c'est-à-dire quand la charge en surface retourne dans le cœur du nanocristal. Le clignotement est important lors de l'observation des nanocristaux en tant qu'objets uniques. Pour des populations, l'effet est moyenné et se traduit par une diminution du rendement quantique de fluorescence observé.

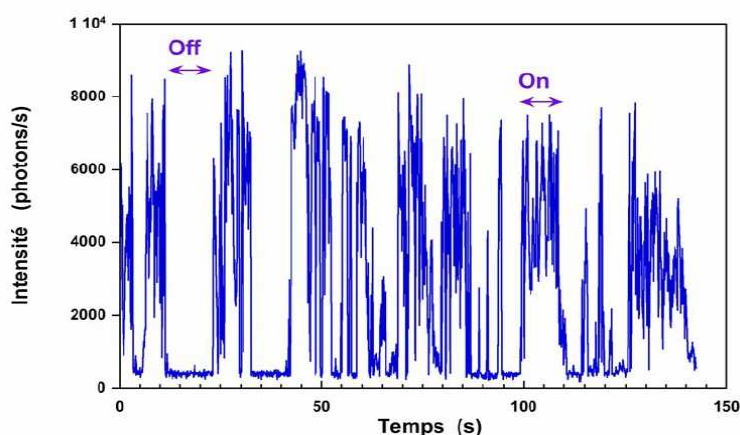


Figure I-12: Clignotement d'un nanocristal unique sous excitation continue à température ambiante. Visualisation des états "On " et des états "Off "[82].

Depuis sa première observation, le phénomène du clignotement a été sujet d'étude, car un manque de stabilité dans l'émission de fluorescence réduit les performances des nanocristaux dans les applications en optoélectronique ou en marquage biologique.

La suppression du clignotement a été démontrée récemment par des stratégies différentes, par exemple en passivant la surface des nanocristaux de CdSe avec des ligands organiques conjugués, comme le oligo(phénylène vinylène) OPV^[83], ou en alternative avec le β -mercaptoéthanol^[84]. Ces deux approches permettent de réduire significativement la fréquence du clignotement dans des conditions utiles – respectivement – pour des applications en optoélectronique et pour des expériences d'imagerie biologique. Le thiol est un groupe donneur d'électrons, capable de transférer les électrons sur les états pièges des porteurs de charge à la surface du nanocristal. Malheureusement cette passivation de la surface avec des molécules organiques est souvent réversible, et par conséquent il reste des zones surfaciques plus exposées aux effets de dégradation comme la photo-oxydation^[85].

[§] Dans les processus de recombinaison non-radiative de type Auger, l'énergie de recombinaison e^-h^+ est transférée à une troisième particule (électron ou trou), qui est re-excité vers un état à plus haute énergie à l'intérieur ou à l'extérieur du nanocristal. La recombinaison Auger éteint la fluorescence.

I-3.4 Passivation de la surface, synthèse cœur@coquille

Une façon efficace de passiver la surface de manière stable consiste à recouvrir le nanocristal avec un semi-conducteur II-VI de plus grand *gap* que le cœur de CdSe ^[86]. Cette couche, appelée "coquille", constitue une barrière de potentiel pour les électrons et les trous entre le cœur et la surface extérieure de la coquille. La fonction d'onde excitonique est dans ce cas "confinée" dans le cœur, limitant l'influence du milieu extérieur sur les porteurs de charge. La coquille est elle-même couverte par les ligands organiques, qui évitent l'agrégation.

Les deux paramètres dont il faut tenir compte pour choisir le matériau coquille sont (i) la position relative des bandes d'énergie des semi-conducteurs composant la coquille par rapport à ceux du cœur (alignement des bandes) et (ii) le désaccord du paramètre de maille entre les deux matériaux, qu'il faut minimiser.

Le premier paramètre est responsable du confinement spatial des porteurs de charge dans l'hétérostructure. En particulier, on peut distinguer deux cas de figure pour l'alignement des bandes entre le cœur et la coquille, indiqués de type I ou II. Dans les systèmes dits de type I, le *gap* du matériau composant la coquille est supérieur à celui du cœur. De plus, la bande de conduction de la coquille a une énergie plus élevée que celle du cœur, alors que la bande de valence a une énergie plus basse que celle du cœur. (Figure I-13a) Cela implique que les deux porteurs restent confinés dans le cœur.

Contrairement aux systèmes de type I, dans les systèmes dits de type II la bande de valence ou la bande de conduction de la coquille est localisée à l'intérieur du *gap* du matériau qui compose le cœur. Il en résulte un décalage des bandes (Figure I-13b). Cela implique une séparation spatiale des porteurs de charge dans deux régions différentes de la structure cœur@coquille, suite à une excitation optique. Lors de la création d'un exciton, en effet, l'un des deux porteurs de charge est confiné dans le cœur, l'autre dans la coquille.

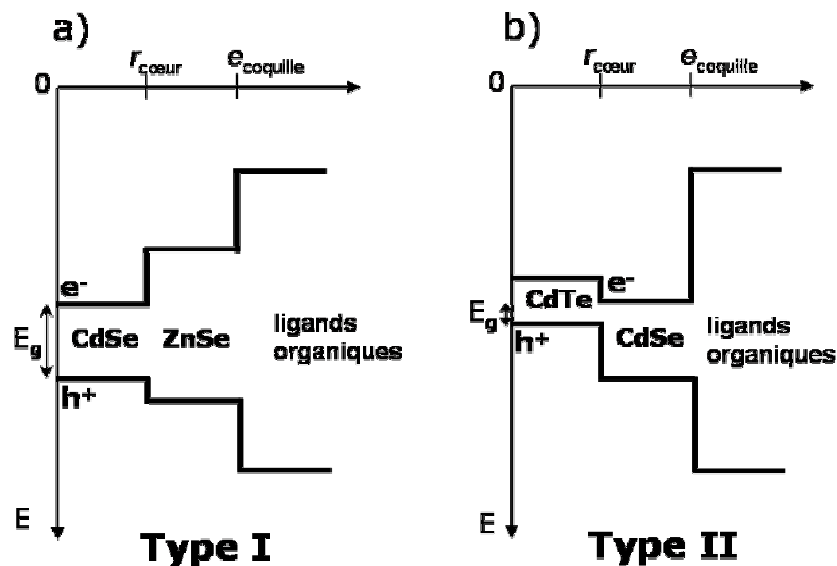


Figure I-13: (a) Niveaux énergétiques dans un système cœur/coquille de type I – l'électron et le trou sont confinés dans le cœur ; (b) Niveaux énergétiques dans un système cœur/coquille de type II – l'électron est confiné dans la coquille, tandis que le trou est confiné dans le cœur ^[87].

Dans les systèmes cœur@coquille de type I, la coquille améliore les propriétés optiques du cœur. Elle sépare notamment la surface du cœur de l'environnement (le solvant), et cela se traduit par une augmentation du RQ de fluorescence. Dans les systèmes cœur@coquille de type II, le décalage des bandes entraîne la formation d'une largeur de bande interdite globalement plus petite de celle du cœur seul, ou de la coquille seule. L'intérêt de ces systèmes réside alors dans la possibilité de moduler la couleur d'émission en changeant l'épaisseur de la coquille, ce qui donne accès à des nouvelles zones spectrales difficiles à obtenir avec d'autres matériaux ^[87].

Le deuxième paramètre - le désaccord du paramètre de maille - est crucial pour la croissance épitaxiale de la coquille sur le cœur. Il doit être le plus faible possible afin que la relaxation des contraintes par l'apparition de défauts structuraux soit minimisée. Le système CdSe@ZnS a été décrit pour la première fois par Hines et Guyot-Sionnest ^[86], qui ont passivé un nanocristal de CdSe de 3nm en diamètre avec 1-2 monocouches de ZnS, avec un RQ de 50%. Cependant, le désaccord de maille par rapport au CdSe est assez important (10,6%). D'autres candidats intéressants pour la passivation du CdSe sont le CdS ^[88] et le ZnSe ^[89], ayant un désaccord du paramètre de maille égal à 3,9% et 6,3% respectivement.

Mahler *et al.* ⁹⁰ ont récemment synthétisé une nouvelle classe de systèmes cœur@coquille, des nanocristaux de CdSe@CdS avec une coquille épaisse (5nm). Ils ont découvert que la probabilité de clignotement diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la coquille. Une analyse statistique a montré que 68% de ces nanocristaux, observés individuellement à une fréquence donnée (33Hz) pendant 5 minutes, ne clignote pas. Il est possible que pendant la croissance d'une coquille aussi épaisse, les états de surface soient moins accessibles à l'électron. Le group de Krauss ^[91] a aussi été capable de supprimer le clignotement, en synthétisant des nanocristaux dont la composition change graduellement en passant du cœur vers la coquille. Après avoir passivé le cœur du CdSe avec une coquille de ZnSe, ils ont réalisé un recuit pour ensuite déposer une couche additionnelle de ZnSe. Ce processus génère un cœur ternaire avec un gradient de composition radial qui lisse la fonction d'énergie potentiel de la particule, et donc les processus non radiatifs sont moins efficaces.

I-3.5 Propriétés optiques des nanocristaux de forme allongée

a) Les Nanorods de CdSe : des particules en forme de bâtonnet

La rupture de la symétrie des atomes modifie la polarisation de la lumière émise ^[92], deux exemples représentatifs sont l'effet Zeeman et l'effet Stark dans les spectres atomiques. D'une façon similaire, on peut s'attendre à une anisotropie optique, générée par l'anisotropie intrinsèque des nanorods. En effet, le nanorod est une structure confinée cylindrique de diamètre Φ (quelques nanomètres) et de longueur $L > \Phi$ (de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres). A ce propos on définit le rapport de forme du nanorod par le rapport de sa longueur avec son diamètre L/Φ .

L'intérêt de cette nanostructure réside dans sa géométrie, qui a permis de suivre, par exemple, l'évolution des états énergétiques en passant d'un objet 0D (nanocristal sphérique) à un objet quasi-1D (nanorod). Dans le cas des nanorods, le confinement est faible suivant l'axe du nanorod ($L > a_B$) tandis que le confinement est fort pour l'axe radial ($r < a_B$). Le but de ce paragraphe est de décrire en détail les

principales propriétés optiques des nanorods (émission de lumière linéairement polarisée, décalage de Stokes important, faible RQ de fluorescence), et comment ces propriétés changent en passant d'un nanocristal sphérique à un nanocristal allongé.

Un travail exhaustif a été réalisé par Li et collaborateurs ^[93], qui vise à comprendre la relation entre la largeur de bande interdite E_g et les deux dimensions des rods à partir de mesures de photoluminescence. La Figure I-14 regroupe la largeur de la bande interdite, calculée à partir de la position des pics d'émission, de nanorods de CdSe avec largeurs et diamètres différents. Les deux dimensions d'un nanorod contribuent indépendamment à la modulation de la longueur d'onde d'émission. La tendance générale est que l'émission se déplace vers les plus basses énergies lorsque la largeur ou le diamètre augmente. Par contre, les positions des pics d'émission dépendent plutôt du diamètre que de la longueur, car la pente de l'ajustement polynomiale est plus importante. Cette observation suggère que la largeur de bande interdite du semi-conducteur est principalement déterminée par le confinement radial.

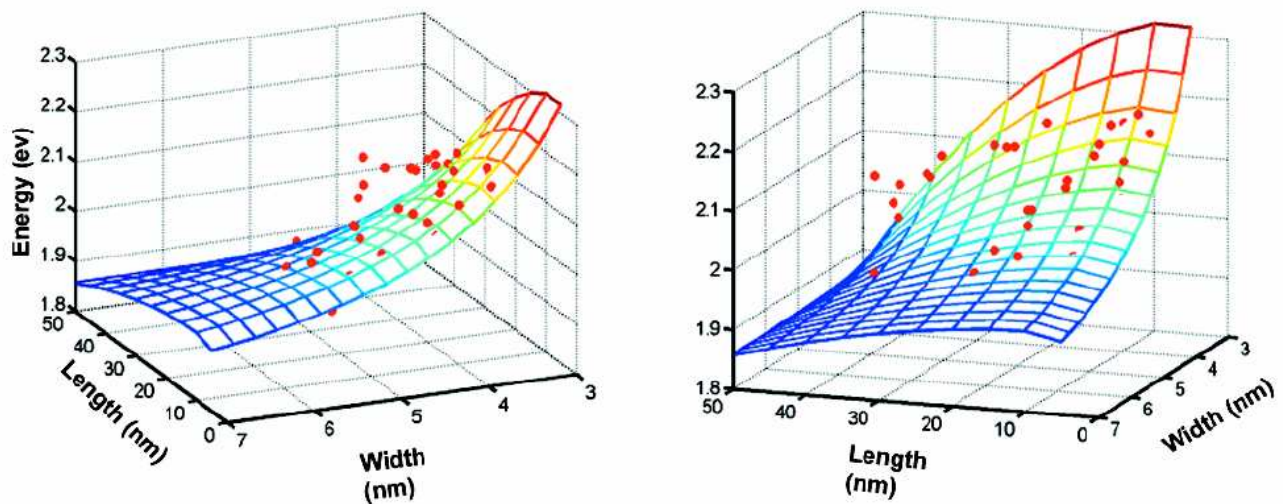


Figure I-14: Energie de la bande interdite de nanorods de CdSe en fonction de la longueur et de la largeur selon deux prises de vue ^[93].

Une description analytique de la variation de la largeur de bande interdite pour les nanorods de CdSe n'existe pas à ce jour. Cependant elle peut être expliquée par les concepts de « superposition des bandes de valence » et de « confinement quantique », car la superposition des bandes de valence contrôle les propriétés optiques des nanocristaux ^[94].

Dans un nanorod, la rupture de la symétrie générée par l'élongation modifie la superposition des bandes d'une telle façon que les règles de sélection et la force de l'oscillateur en résultent affectés. La superposition des bandes de valence a une influence significative sur la largeur de bande interdite lorsque le rayon des nanorods est inférieur à 5.6nm, qui représente la valeur du rayon de Bohr de l'exciton pour un cristal massif de CdSe. Quand $r < 5.6\text{nm}$ (diamètre $\Phi < 11.2\text{nm}$) les porteurs de charge se trouvent dans le régime de « confinement fort » et la superposition des bandes est telle que la largeur de la bande interdite dépend principalement de la longueur. Quand $r > 5.6\text{nm}$, la superposition des bandes est moins efficace et la longueur ne contribue pas à déterminer la modulation de la bande interdite. En ce régime de « confinement faible » l'énergie de la bande interdite va être modulée principalement par le diamètre et légèrement par la longueur.

Les nanorods de semi-conducteur présentent aussi la caractéristique d'émettre de la lumière linéairement polarisée ^[95] selon leur long axe c , par rapport aux nanocristaux sphériques qui émettent la lumière de manière isotrope. En effet l'évolution de la structure électronique d'un nanocristal d'une forme sphérique à une forme allongée a été étudiée par la méthode du pseudo-potentiel empirique ^[96]. Selon ce calcul, quand le rapport de forme passe de 1 à 1,25 un croisement a lieu entre les deux états électroniques occupés à plus haute énergie (Figure I-15). Ce modèle prévoit donc une transition prononcée entre une émission polarisée dans le plan et une émission linéairement polarisée, même pour des nanorods légèrement allongés. Cette prévision a été confirmée par des mesures de polarisation de luminescence sur des nanorods individuels (Figure I-16).

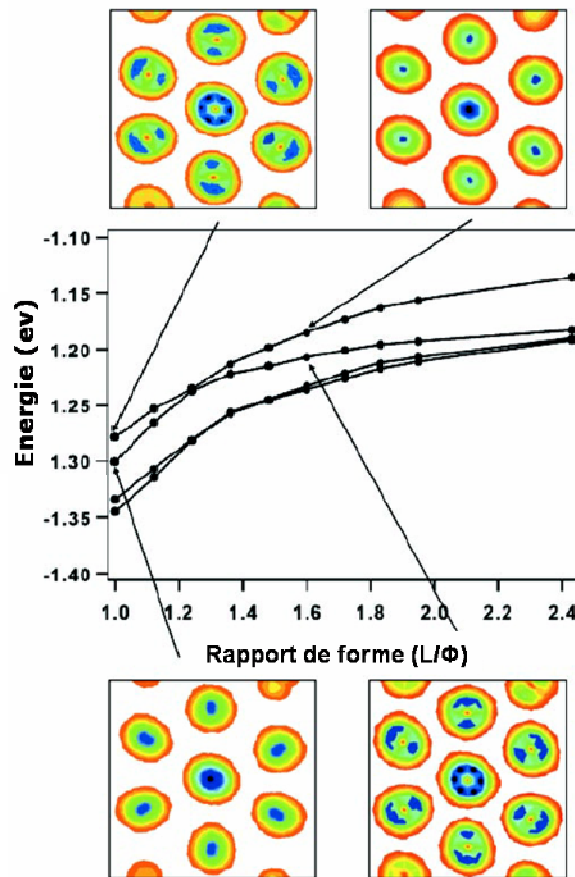


Figure I-15: Les quatre états électroniques à plus haute énergie calculés pour un nanorod de CdSe de 3 nm en diamètre en fonction du rapport de forme. Les deux niveaux plus hauts en énergie se croisent lorsque la forme devient allongée (rapport de forme=1.25) ^[95].

La Figure I-16A démontre la variation de l'intensité relative de luminescence selon deux directions perpendiculaires de polarisation, lorsque l'angle varie entre 0° et 180° . Le facteur de polarisation est un paramètre déterminé en ajustant la Figure I-16B par une fonction sinusoïdale, et la valeur de ce coefficient passe de $<10\%$ pour les nanocristaux sphériques à 70% pour un nanorod ayant un rapport de forme de 2, pour arriver à 86% lorsque le rapport de forme est égal à 10.

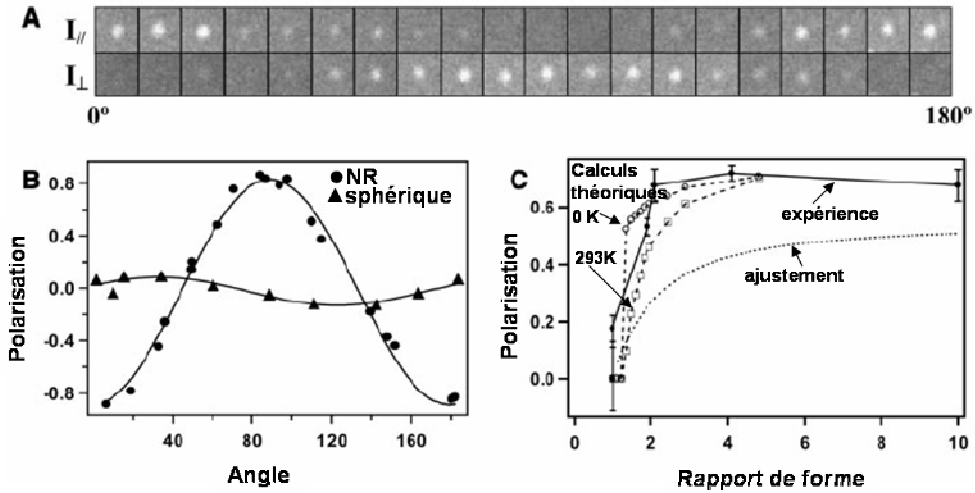


Figure I-16: A) Images de photoluminescence enregistrées en même temps selon deux directions de polarisation différentes, entre 0° et 180°, pour un nanorod isolé avec un rapport de forme égale à 10 [95]. B) Le rapport des intensités $r = (I_{||} - I_{\perp}) / (I_{||} + I_{\perp})$ est ajusté par une fonction sinusoïdale, et le facteur de polarisation est 0,86 pour un angle de 90°. C) Facteur de polarisation en fonction du rapport de forme.

Par rapport aux nanocristaux sphériques, les nanorods présentent une augmentation du décalage de Stokes global (cf. paragraphe I-3.1). En particulier, la méthode théorique du pseudo-potential empirique prévoit aussi que le décalage de Stokes doit initialement diminuer en passant d'un nanocristal sphérique à un nanocristal peu allongé, pour ensuite augmenter avec le rapport de forme. Cette tendance calculée (Figure I-17A) est en accord avec les résultats expérimentaux (Figure I-17B) montrés par Hu [95].

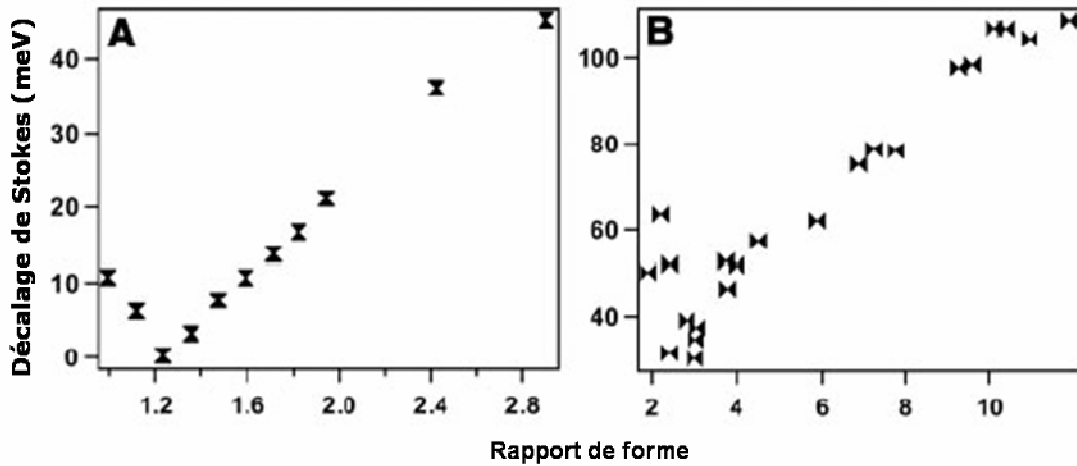


Figure I-17: Décalage de Stokes en fonction du rapport de forme. (A) Valeurs théoriques et (B) Résultats expérimentaux pour des nanorods de diamètre $3,9 \pm 0,2 \text{ nm}$ et longueurs différentes. Le rapport de forme critique, à partir duquel le décalage de Stokes remonte, est évalué à 3 [95].

Pour un nanorod ayant un rapport de forme petit ($AR=2$) le recouvrement des niveaux énergétiques est un facteur dominant pour expliquer le comportement non monotonique du décalage de Stokes. Par contre, à partir d'un rapport de forme critique, évalué à 3, le décalage de Stokes augmente à l'augmenter du rapport de forme. En particulier, à parité de diamètre, le décalage de Stokes augmente à l'augmenter de

la longueur ; ce qui confirme que ce paramètre dépend de la longueur du nanorod de façon significative. Pour ce qui concerne le RQ de fluorescence, dans les nanorods la délocalisation des porteurs de charge est amplifiée par la géométrie cylindrique et par l'augmentation du volume. Cela réduit la superposition des fonctions d'onde de l'électron et du trou, et le résultat est que la probabilité de recombinaison radiative diminue, et avec elle le RQ de fluorescence. De plus, il y a un autre facteur qui affecte la qualité de l'émission pour les nanorods : le rapport surface sur volume. Puisque ce rapport est plus élevé pour les nanorods que pour les nanocristaux sphériques, la présence d'états pièges sur la surface - et donc de centres de recombinaisons non radiatifs - en résulte augmentée ^[97].

Un autre paramètre qui dépend de la forme est le processus de relaxation des porteurs de charge, dans le domaine de l'optique non linéaire. Les travaux d' El-Sayed ^[98] montrent que la cinétique de relaxation des porteurs de charge à partir des états à plus grande énergie est plus rapide pour les nanorods que pour les nanocristaux sphériques (300 femtoseconds *versus* 2 picoseconds). Pour expliquer ce phénomène, une hypothèse possible est que les NRs contiennent une densité élevée des états à plus haute énergie, qui sont plus facilement accessibles aux porteurs de charge. L'existence de cette densité élevée trouve son origine toujours dans la rupture de la symétrie en passant d'un nanocristal sphérique à un nanocristal allongé. Le temps de vie d'un exciton dans un nanorod peut être plus long ou plus court que dans un nanocristal sphérique, selon le rapport de forme. En effet tous les facteurs capables d'affecter le temps de vie d'un exciton (effet de confinement quantique, densité des porteurs de charge, distribution des états et densité des états) dépendent du rapport de forme ^[99].

b) Hétérostructures CdSe@CdS

En général la coquille passive le cœur en suivant sa forme. De ce fait, dans la littérature les exemples de systèmes cœur@coquille sphériques sont les plus communs ^[100] (Figure I-18a); mais il y a eu aussi des tentatives de passiver la surface d'un nanorod, générant des structures cœur@coquille « allongées » (Figure I-18b) ^[97]. Une nouvelle classe de nanocristaux cœur@coquille a été récemment synthétisée ^[101], dont la particularité est de présenter une géométrie différente du cœur et de la coquille. Plus précisément, le cœur de CdSe est sphérique, et la coquille de CdS est allongée. De plus le cœur est décentré par rapport au barycentre de la coquille (Figure I-18c), il se situe à environ un tiers de l'extrémité du nanorod.

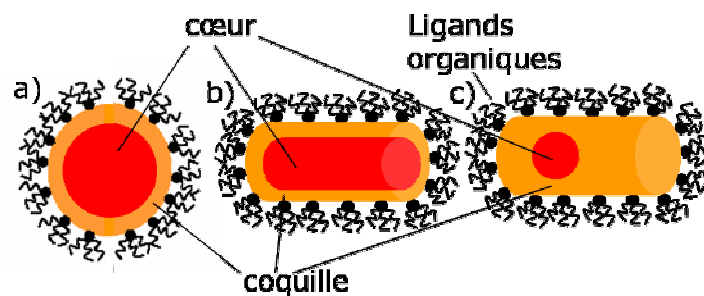


Figure I-18: Trois types de systèmes cœur@coquille: a) cœur sphérique et coquille sphérique ; b) cœur allongé et coquille allongée ; c) cœur sphérique et coquille allongée.

Plusieurs études ont suggéré que ces nanorods CdSe sphériques@CdS allongés appartiennent à la catégorie des hétérostructures à «dimensionnalité mixte» car la fonction d'onde du trou est confinée dans les trois dimensions (0-D), tandis que la fonction d'onde de l'électron est confinée seulement en une seule dimension (1-D). Selon cette hypothèse, l'électron se délocalise dans la coquille allongée de CdS, tandis que le trou reste confiné dans le cœur sphérique de CdSe (Figure I-19a). A l'origine de ce comportement, il y a la position des niveaux énergétiques, en particulier la séparation négligeable entre les bandes de conduction ($\Delta_c=0$) de CdSe et de CdS. Cependant des études plus récentes ^[102] ont démontré, par des mesures de spectroscopie tunnel à balayage (STM) ^[103], que l'électron et le trou sont confinés dans le cœur de CdSe (Figure I-19b). La séparation entre les bandes de conduction (Δ_c) des deux matériaux a été évaluée à 0,3 eV, tandis que la séparation entre les bandes de valence (Δ_v) des deux matériaux est égale à 0,55 eV.

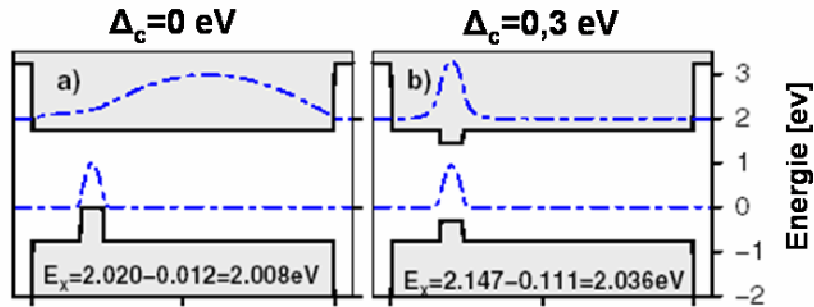


Figure I-19: Schéma énergétique des bandes de valence et de conduction quand a) la fonction d'onde de l'électron se délocalise dans la coquille de CdS et la fonction d'onde du trou est confinée dans le cœur ; b) les fonctions d'onde des deux porteurs de charge sont confinées dans le cœur ^[104]. Les fonctions d'onde sont indiquées en pointillé.

La passivation du cœur sphérique avec la coquille allongée se traduit par un RQ de photoluminescence à température ambiante beaucoup plus élevé que celui des nanorods de CdSe ^[101]. De plus, cette hétérostructure émet de la lumière linéairement polarisée ^[101], comme les nanorods de CdSe (Figure I-20).

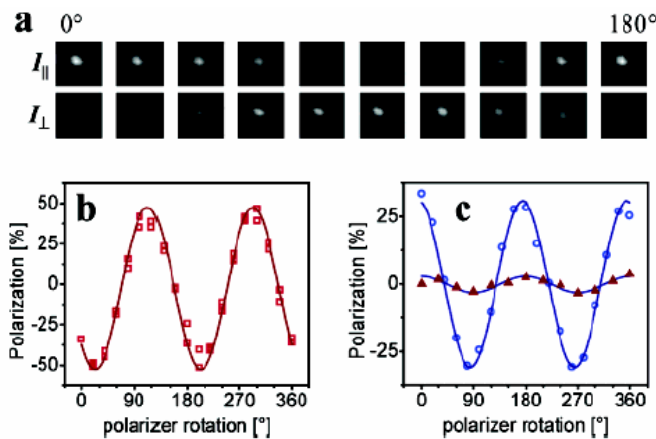


Figure I-20: (a) Série d'images de polarisation d'un nanorod isolé de CdSe@CdS, enregistrées simultanément selon deux directions de polarisation perpendiculaires. (b) Le rapport des intensités $r = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$ en fonction de l'angle de rotation du polariseur pour un nanorod de CdSe@CdS avec un rapport de forme de 4. (c) Rapport des intensités pour des nanorods de CdSe@CdS (cercles) et pour des nanocristaux sphériques de CdSe (triangles) immobilisés dans une matrice polymère ^[101].

Dans les spectres d'absorption des nanorods CdSe@CdS, le pic excitonique est fortement décalé vers le rouge par rapport à la position du cœur seul, et cette observation trouve son origine dans l'existence d'un champ interne, appelé polarisation piézoélectrique, qui se manifeste au sein de ce type d'hétérostructures. Ce potentiel piézoélectrique est induit par le désaccord du paramètre de maille entre les deux matériaux ($\sim 3,8\%$) et par des constantes piézoélectriques élevées ^[104]. Il modifie la forme des bords de bande (Figure I-21), en générant des profils pliés des bandes de valence et de conduction (*Band bending* en anglais). Par conséquent l'énergie correspondante au pic excitonique est plus faible, le signal apparaît donc à des longueurs d'onde plus élevées.

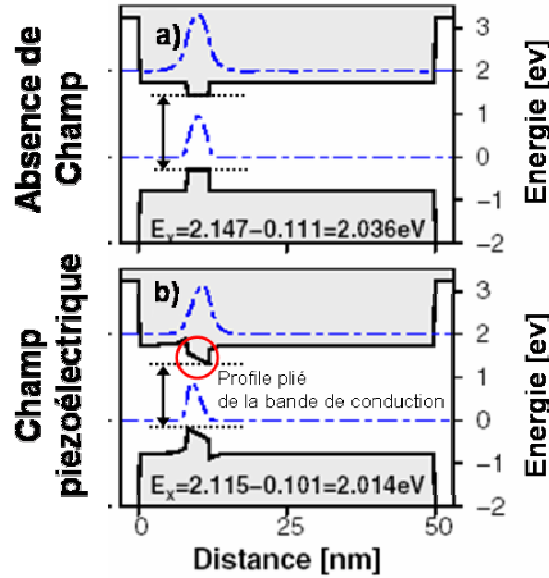


Figure I-21: Modification des bandes de valence et de conduction en absence ou en présence d'un champ piézoélectrique interne, quand $\Delta_c = 0,3\text{eV}$. Les traits pleins, en noir, représentent les énergies de confinement des états fondamentaux de l'électron et du trou, au niveau desquels les fonctions d'onde sont tracées en pointillés, en bleu ^[104].

Les pics de photoluminescence aussi résultent fortement décalés vers le rouge. Le décalage de Stokes (cf. I-2.1) est le paramètre qui illustre comment la passivation par une coquille asymétrique est capable de modifier les propriétés électroniques du cœur. A ce propos, Talapin *et al.* ^[101] ont montré l'évolution du décalage de Stokes mesuré pour différents épaisseurs de la coquille allongée, qui est comparé au décalage de Stokes mesuré pour différents épaisseurs d'une coquille sphérique. Le décalage de Stokes pour les nanocristaux cœur@coquille sphériques est indépendant de l'épaisseur de la coquille; au contraire il augmente constamment avec l'épaisseur de la coquille pour les hétérostructures asymétriques. A parité de rapport de forme, le décalage de Stokes des nanorods hétérogènes CdSe@CdS est sensiblement plus élevé que pour les nanorods de CdSe purs. Une forme anisotrope peut induire un croisement des bandes de valence (Figure I-22b), car le champ cristallin interne perturbe la structure électronique du nanocristal. Une coquille anisotrope peut aussi générer un champ cristallin interne, (Figure I-22d). En effet, pour un nanorod hétérogène, le désaccord du paramètre de maille entre le cœur et la coquille apporte une contrainte supplémentaire, qui augmente la perturbation et donc la séparation énergétique des bandes de valence ^[101].

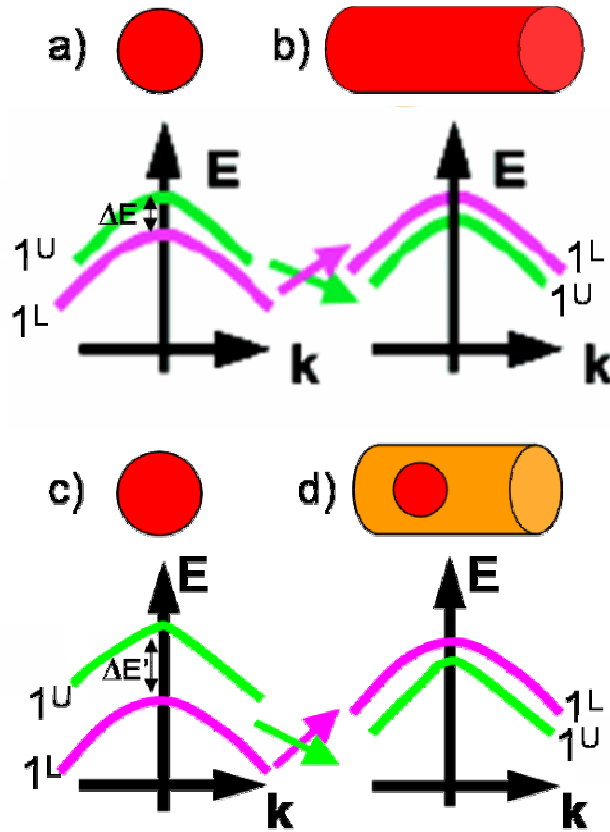


Figure I-22: Illustration du croisement, induit par le champ cristallin interne, entre les bandes de valence en passant d'un nanocristal sphérique (a) à un nanorod (b). Le croisement des bandes de valence a aussi lieu en passant d'un nanocristal sphérique (c) à un nanorod hétérogène, mais l'énergie requise au champ cristallin est plus élevée que pour un nanorod homogène ($\Delta E' > \Delta E$).

I-4 Assemblage de nanoparticules

Le fait de pouvoir moduler les propriétés physiques et électroniques selon la taille et la forme des nanoparticules a conduit les chercheurs à parler des nanocristaux en termes d'« atomes artificiels ». Si on poursuit dans cette analogie, la capacité à assembler ces « atomes artificiels » en structures ordonnées dans une, deux ou trois dimensions, pourrait générer la formation de nouveaux « solides artificiels ».

Il existe des nombreuses forces qui interviennent au cours de l'assemblage colloïdale. L'objectif de cette partie est de décrire les interactions qui s'instaurent entre des nanoparticules dispersées dans un solvant pendant leur dépôt sur un substrat solide, afin de mieux comprendre, dans un deuxième temps, les mécanismes de l'assemblage guidé par des forces externes, de nature électrique.

I-4.1 Interactions entre particules

L'assemblage des nanoparticules en structures macroscopiques est gouverné par les interactions (i) entre les particules, (ii) entre les particules et le substrat et (iii) entre les particules et le solvant. Toutes ces interactions intéressent plusieurs particules en même temps, ce qui explique la difficulté de décrire et de modéliser avec précision les forces en jeu.

a) Forces de Van der Waals

Les interactions Van der Waals (VdW) sont omniprésentes à l'échelle nanométrique. Dans un sens très large, ces interactions incluent différentes forces attractives qui trouvent leurs origines dans les fluctuations de distribution de charge présentes dans tous les atomes, les molécules, les matériaux massifs et les nanomatériaux. En détail, elles regroupent les forces qui décrivent les interactions dipôle-dipôle (Keesom), les interactions dipôle- dipôle induit (Debye) et les interactions dipôle induit - dipôle induit (forces de dispersion de London). Ces trois types d'interactions sont additifs, et ils sont inversement proportionnels à la puissance sixième de la distance. L'interaction VdW (V_{vdW}) peut être exprimée selon la relation :

$$V_{vdW}(r) = -C_{vdW} / r^6 \quad (4)$$

où r désigne la distance entre les atomes/molécules/NCs, tandis que C_{vdW} est une constante qui caractérise l'interaction entre les atomes/molécules et le milieu interstitiel. Cette constante regroupe les trois types d'interactions –Keesom, Debye et London- précédemment cités.

L'ordre de grandeur des interactions VdW est considérable (environ cent fois plus grand que $k_B T$) entre des nanoparticules. Les forces VdW peuvent également causer la précipitation des nanocristaux. Toutefois ces interactions peuvent être contrôlées en utilisant des ligands ou des solvants appropriés afin de guider des processus d'assemblage en 2D ou 3D de nanocristaux sphériques^{[105],[106]} et/ou de nanorods^{[107],[108]}. L'assemblage de nanocristaux sphériques monodisperses guidé par les forces VdW

génère des réseaux hexagonaux en deux dimensions, et des cristaux à haute symétrie cristalline (structures cubique à faces centrées et hexagonale compacte) dans les trois dimensions. Ce degré d'ordre est obtenu en réduisant graduellement la fraction de volume libre à disposition des nanocristaux, c'est-à-dire en évaporant le solvant jusqu'à ce que le seuil de solubilité soit atteint. Exactement comme dans le diagramme de LaMer (Figure I-3), quand les interactions attractives passent au-dessus du seuil de solubilité, les nanocristaux peuvent former des nouveaux germes, et croître en formant des structures ordonnées à l'équilibre.

Au-delà des particules sphériques, les forces de VdW peuvent être très directionnelles entre des particules anisotropes, comme les nanorods ^[107,108]. La Figure I-23a représente deux nanorods – assimilés à deux cylindres – dans un système de coordonnées, et la Figure I-23b illustre les termes de couplages possibles entre deux NRs et entre un NR et le substrat ^[109].

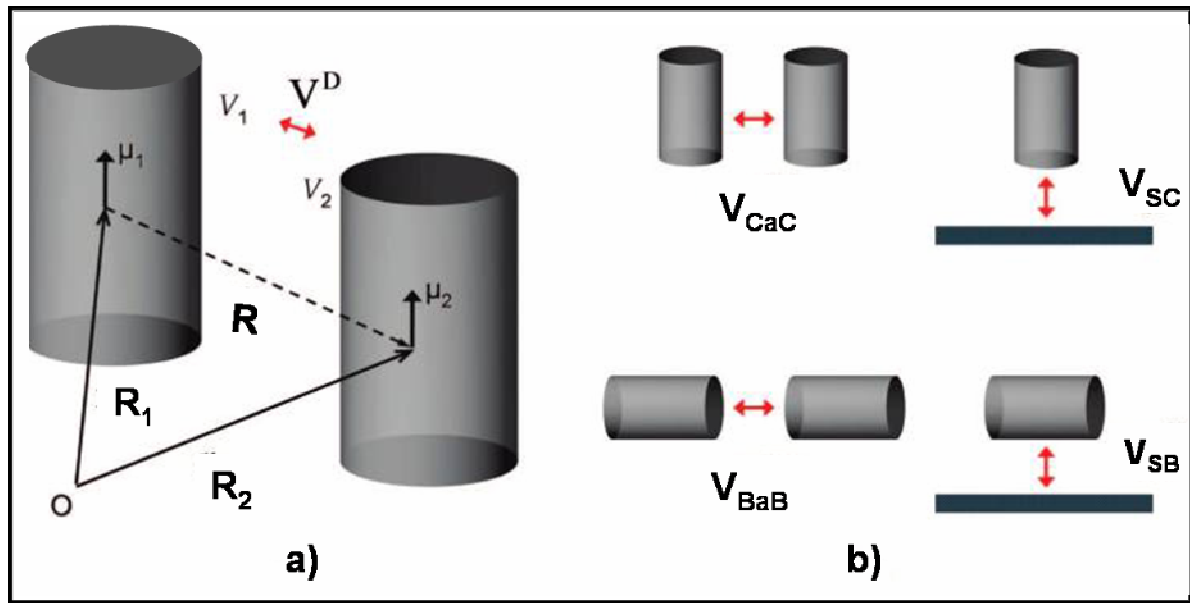


Figure I-23: a) Système de coordonnées pour deux NRs (deux cylindres) qui ont un moment dipolaire μ et une énergie potentielle d'interaction V^D . R est la distance entre les nanorods. b) Schéma des termes de couplage possibles : V_{CaC} représente l'énergie potentielle d'interaction VdW entre deux NRs cote à cote ; V_{BaB} représente l'énergie potentielle d'interaction VdW entre deux NRs bout à bout. V_{SC} désigne l'énergie potentielle d'interaction VdW entre le NR et le substrat, quand le NR est vertical par rapport au substrat; enfin V_{SB} désigne l'énergie potentielle d'interaction VdW entre le NR et le substrat, quand le NR est horizontale par rapport au substrat ^[109].

L'énergie totale de couplage entre deux nanorods (i et j) peut être décrite par la relation suivante ^[109] :

$$V(ij) = V^{VdW}(ij) + V^{ster}(ij) + V^D(ij) \quad (5)$$

où $V^{VdW}(ij)$ est l'énergie d'interaction VdW entre le NR- i et le NR- j ; $V^{ster}(ij)$ désigne l'énergie stérique de répulsion entre le NR- i et le NR- j ; enfin $V^D(ij)$ représente l'énergie d'interaction dipôle-dipôle entre les NRs. Toutes ces énergies sont exprimées en eV, et elles vont être décrites en détail dans le prochain paragraphe.

Energie d'interaction Van der Waals entre deux NRs : $V^{VdW}(ij)$

Il existe deux configurations possibles d'assemblage entre NRs : la configuration côte à côte (CaC) et celle bout à bout (BaB). Les expressions des potentiels VdW pour ces deux configurations sont ^[110]:

$$V_{CaC} \cong -\frac{ALr^{1/2}}{24d^{3/2}} \quad (6)$$

$$V_{BaB} \cong -\frac{Ar^2}{12d^2}$$

où A désigne la constante de Hamaker, qui correspond à une énergie d'environ 0,05eV ^[110] ; L est la hauteur du cylindre, r est son rayon et d représente la plus petite distance entre les surfaces des nanorods. Puisque $d \ll r$ et $d \ll L$, en général cette distance coïncide avec la longueur des ligands qui recouvrent les nanorods ($\sim 1-2$ nm). L'attraction VdW entre deux NRs qui interagissent côte à côte est estimée à ~ 140 meV, c'est-à-dire 5,4 fois l'énergie $k_B T$ à température ambiante. A l'opposé, deux NRs qui interagissent bout à bout, présentent une attraction VdW de l'ordre de 5meV, c'est-à-dire 0,2 fois l'énergie $k_B T$ à température ambiante ^[111].

Quand le rapport de ces deux interactions, $V_{CaC}/V_{BaB} \sim Ld^{1/2}/2r^{3/2}$, est supérieur à l'unité, l'assemblage côte à côte est préféré à l'assemblage bout à bout. C'est le cas des nanorods d'or avec $r=7,5$ nm, $L=100$ nm et $d=2$ nm, comme illustré dans la Figure I-24a. A l'opposé, quand le rapport est presque égal à l'unité, il y a une compétition entre les configurations cote à cote et bout à bout, et les deux configurations peuvent être observées dans le même assemblage. C'est le cas des nanorods d'or avec $r=7,5$ nm, $L=50$ nm et $d=2$ nm, comme illustré dans la Figure I-24b.

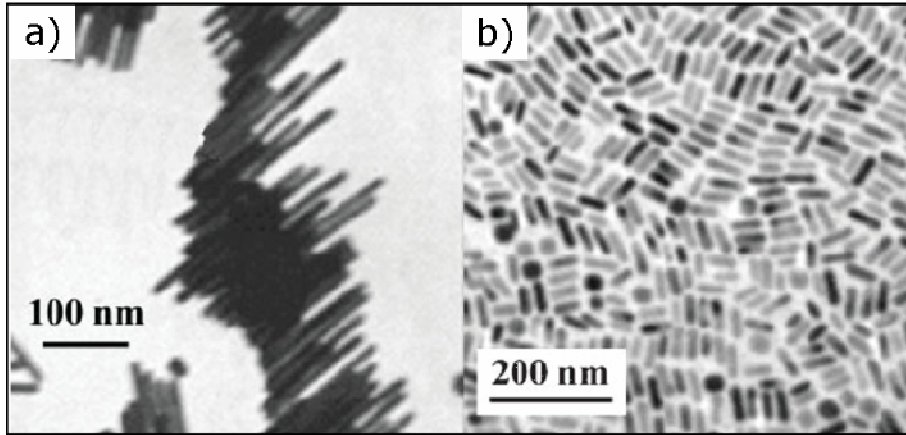


Figure I-24: a) Organisation cote à cote de nanorods d'Au 15x100nm. Ce comportement est observé pour des nanorods avec un rapport de forme supérieur à 5^[107]. b) Coprésence de l'organisation cote à cote et bout à bout pour des nanorods d'Au 15x50nm (rapport de forme <5) ^[108].

En même temps, il faut aussi tenir compte des interactions entre les nanorods et le substrat. Le NR peut interagir avec le substrat « verticalement » ou « horizontalement ». Les expressions des potentiels VdW entre le NR et le substrat, quand le NR est vertical (V_{SC}) ou horizontale (V_{SB}) par rapport au substrat, sont ^[109] :

$$V_{SC} \cong -\frac{A_s L r^2}{6(d_s(2r + d_s))^{3/2}} \quad (7)$$

$$V_{SB} \cong -\frac{A_s r^2}{12d_s^2}$$

où A_s désigne la constante d'Hamaker relative à l'interaction entre le NR et le substrat, et d_s indique la distance entre les deux.

Energie d'interaction dipôle-dipôle entre deux NRs : $V^D(ij)$

La symétrie de la structure atomique d'un cristal est décrite par les groupes d'espace. En cristallographie un groupe ponctuel contient les opérations de symétrie qui laissent invariantes la morphologie d'un cristal et ses propriétés physiques. A chaque opération de symétrie correspond un élément de symétrie : le point, la ligne ou le plan par rapport auquel l'opération est effectuée. La structure cristalline wurtzite n'a pas de symétrie d'inversion, par conséquent il existe un moment dipolaire permanent ^[112]. Il est possible d'exprimer le moment dipolaire total selon l'axe longitudinal (μ) comme le produit entre la densité de dipôles au sein de chaque NR (ρ_d) et le volume du NR (V) :

$$\mu = \rho_d V \quad (8)$$

L'énergie d'interaction dipôle-dipôle $V^D(ij)$ de l'équation (5) peut être obtenue en intégrant la distribution dipolaire sur les volumes V_1 et V_2 des deux cylindres ^[109], cependant l'expression analytique qui en résulte n'est pas simple. En utilisant une approximation dipolaire ^[111], il est possible d'exprimer l'énergie d'interaction dipolaire pour deux NRs orientés côte à côte V^D_{CaC} , ou bout à bout V^D_{BaB} :

$$V^D_{CaC} = -\frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R^3} \quad (9)$$

$$V^D_{BaB} = -\frac{2\mu^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R^3}$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide ($8,86 \times 10^{-12} \text{ C m}^{-1} \text{ V}^{-1}$) ; ϵ est la constante diélectrique du solvant, et R est la distance entre les centres des deux nanorods (Figure I-23).

La configuration dipolaire côte à côte est préférée à celle bout à bout, comme dans les interactions attractives VdW. En effet, l'énergie attractive de deux NRs qui interagissent bout à bout est $\sim 3.5 \text{ meV}$, c'est-à-dire un dixième de l'énergie $k_B T$ à température ambiante. Au contraire, quand deux NRs interagissent côte à côte, l'énergie d'interaction est estimée à $\sim 470 \text{ meV}$, c'est-à-dire dix-huit fois l'énergie $k_B T$ à température ambiante. Cette différence est attribuée à la distance entre les centres des deux dipôles, qui est beaucoup plus petite quand les NRs sont alignés parallèlement les uns aux autres, en rendant les attractions plus fortes ^[111].

b) Forces Electrostatiques

A la différence des interactions VdW, qui sont de nature attractive, les interactions électrostatiques peuvent être (i) de nature attractive entre des nanoparticules chargées ; (ii) de nature répulsive entre des nanoparticules de charges opposées ; (iii) et même directionnelles. Ce dernier cas se réalise pour les nanoparticules qui présentent une distribution asymétrique de la charge sur la surface ^[113] ou une polarisation électrique permanente ^[114]. La grandeur et l'échelle de longueur des interactions électrostatiques peuvent être modulées en choisissant le solvant, et donc la constante diélectrique du milieu, ainsi que la concentration et la nature chimique des ligands à la surface des nanoparticules.

Les nanocristaux semi-conducteurs, comme les nanoparticules métalliques, présentent des interactions électrostatiques *intra* particules très fortes ^[115,116]. Les nanocristaux possèdent généralement des moments dipolaires et des polarisabilités importantes, ^[117,118,119] et ils peuvent être chargés. L'expression du potentiel qui s'établit lorsque deux nanocristaux chargés sont rapprochés doit donc prendre en compte des interactions multiples qui incluent la répulsion stérique, l'attraction Van der Waals et tous les termes qui décrivent la distribution de la charge : charge-charge (interaction coulombienne), charge-dipôle, dipôle-dipôle, charge-dipôle induit :

$$V = V_{\text{stérique}} + V_{\text{vdW}} + V_{\text{Coulomb}} + V_{\text{charge-dipôle}} + V_{\text{dipôle-dipôle}} + V_{\text{charge-dipôle induit}} \quad (10)$$

Le Tableau 1 résume l'ordre de grandeur des interactions existantes entre des nanoparticules semi-conductrices sphériques ^[120], avec R la distance entre les centres des deux particules. L'interaction dominante est celle électrostatique, qui est égale à 0,12eV quand les nanocristaux sont séparés de 6nm, et qui diminue à 0,072eV quand la distance entre les nanocristaux est de 10nm. Sur la base de ce tableau, lorsqu'on considère la séparation *intra* particules avec celle de l'épaisseur du ligand (typiquement 1nm) et R=6nm, l'énergie de l'interaction charge-dipôle est environ 68% de l'énergie de Coulomb ; l'énergie dipôle-dipôle correspond à 23% de l'énergie électrostatique ; enfin l'énergie d'interaction entre la charge et le dipôle induit représente 7% de l'énergie coulombienne. Bien que la grandeur des interactions dipolaires soit petite, ces interactions peuvent interagir d'une façon suffisamment forte et efficace pour induire l'assemblage.

Interaction	V semiconducteur-semiconducteur (eV)	
	R=6nm	R=10nm
Coulomb ($\sim 1/R$)	0,12	0,072
Charge-dipôle ($\sim 1/R^2$)	0,082 (68%)	0,029 (40%)
Dipôle-dipôle ($\sim 1/R^3$)	0,028 (23%)	$5,8 \times 10^{-3}$ (8%)
Charge-dipôle induit ($\sim 1/R^4$)	$8,4 \times 10^{-3}$ (7%)	$1,1 \times 10^{-3}$ (1,5%)
Van der Waals ($\sim 1/R^6$)	0,016 (13%)	$2,1 \times 10^{-4}$ (0,3%)

Tableau 1: Ordre de grandeur des interactions existantes entre deux nanoparticules semi-conductrices de 3nm/5nm de diamètre ayant une charge $Z=\pm e$, un moment dipolaire $\mu=100D$ et polarisabilité $\alpha/4\pi\epsilon_0=30nm^3$ (ces valeurs sont typiques pour les NCs de CdSe) ^{[117],[118]}.

I-4.2 Assemblage des nanoparticules sur un substrat par évaporation du solvant

Nous avons montré que à partir d'une solution colloïdale, les nanocristaux peuvent s'organiser en structures bi-, voire tridimensionnelles suite à l'évaporation du solvant. Pour le même type de nanocristaux, la concentration, le solvant, la température et le substrat sont les paramètres qui peuvent influencer la formation de ces assemblages.

L'évaporation d'un solvant est considérée comme un processus hors équilibre. Cela explique la complexité des différentes étapes, notamment la migration des particules à l'intérieur du solvant ; les interactions de différente nature entre les particules, et l'adhésion finale à un substrat.

La vitesse de l'évaporation du solvant est très importante, et elle peut être modifiée en changeant la température et/ou le solvant. Il existe un paramètre adimensionnel qui représente les phénomènes de tension superficielle, le nombre de Marangoni (M_a) :

$$M_a = -\frac{d\sigma}{dT} \frac{1}{\eta\alpha} L\Delta T \quad (11)$$

avec σ la tension de surface (N/m) ; η la viscosité dynamique ($\text{kg sec}^{-1} \text{m}^{-1}$) ; α la diffusivité thermique (m^2/sec) ; L est l'épaisseur du film (m) et ΔT est la différence en température ($^{\circ}\text{C}$). Ce numéro traduit les effets du gradient en température qui se crée lorsqu'un solvant s'évapore sur un substrat. Il existe un nombre de Marangoni critique, au-delà duquel la convection s'installe. En effet la tension de surface dépend de la température, et par conséquent, les zones localement plus chaudes – qui sont les zones à plus faible tension de surface – poussent le solvant vers les zones localement plus froides – qui présentent une tension de surface plus élevée (Figure I-25) ^[121]. En même temps le solvant se dirige vers les zones plus chaudes pour compenser cette perturbation en concentration, qui génère un flux de convection périodique.

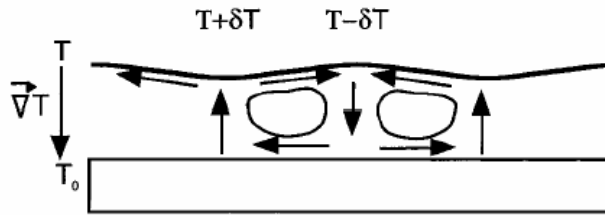


Figure I-25: Schéma de l'effet Marangoni.

Les instabilités de type Marangoni sont liées à l'existence du gradient de tension de surface. Ce paramètre est aussi à l'origine de deux autres phénomènes qui gouvernent les assemblages par évaporation d'un solvant : la mouillabilité et les forces capillaires. En effet, tous les systèmes ont la tendance à minimiser leur surface afin de réduire leur énergie interfaciale.

Pour ce qui concerne la mouillabilité d'un substrat par un liquide, le paramètre d'étalement E (J/m^2) est défini par l'équation :

$$E = \gamma_{sg} - (\gamma_{sl} + \gamma) \quad (12)$$

avec γ , γ_{sl} et γ_{sg} les tensions de surface – respectivement – du substrat pur, du substrat mouillé par le

liquide et du liquide en équilibre avec la phase gaz. L'état de mouillabilité du substrat sur lequel les nanomatériaux sont déposés joue un rôle très important dans l'organisation finale. A ce propos, il existe deux cas de figure limites (Figure I-26) : la mouillabilité partielle ($E < 0$) et la mouillabilité totale ($E > 0$).

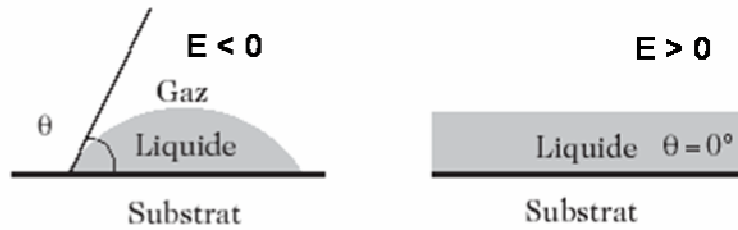


Figure I-26: Mouillabilité partielle et totale ^[122].

La mouillabilité partielle d'un liquide sur un substrat génère la formation d'une goutte. Quand la goutte s'évapore, elle rétrécit progressivement, et les particules se concentrent graduellement au centre de la goutte. Le dépôt final n'est pas homogène, et les particules forment un agrégat central, plutôt qu'une couche uniforme. Dans le deuxième cas, le solvant peut s'étaler sur tout le substrat et disperser les particules sur une zone assez vaste. Le dépôt final est une couche uniforme, et la qualité de l'assemblage est fonction de la quantité de particules en solution, c'est-à-dire de la concentration.

Pour ce qui concerne les forces de capillarité, elles apparaissent quand un ménisque de liquide se forme entre deux particules, en guise de pont (Figure I-27).

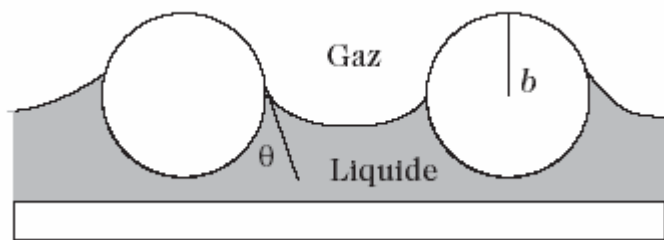


Figure I-27: Ménisque de liquide entre deux particules ^[122].

Ces forces se produisent à l'interface triple entre la particule solide, le milieu de dispersion liquide et le milieu environnant gazeux, qui est généralement l'air. Les forces capillaires résultent de la déformation de la surface du liquide (initialement plane) par une particule. En effet, lorsqu'une surface est déformée, l'énergie de surface augmente. Dans le but de diminuer cette énergie, la tension superficielle du liquide s'oppose à la déformation de la surface sous la forme d'une force appelée « force capillaire », exprimée par :

$$F_{cap} = 4\pi r \gamma \cos \theta \quad (13)$$

avec r le rayon de la particule, θ l'angle entre le liquide et la surface de la particule au point de contact, et γ la tension de surface. Cette force pousse les particules à s'assembler d'une manière compacte.

I-4.3 Assemblage par force de capillarité

Toutes les techniques d'assemblage de colloïdes qui ont été développées jusqu'à maintenant tendent à réduire autant que possible le mouvement brownien en introduisant et en favorisant l'apparition d'autres forces afin de contrôler les colloïdes. Le mouvement brownien est en effet omniprésent au sein d'une solution colloïdale, et son caractère aléatoire doit être surmonté afin d'obtenir des assemblages contrôlés. Parmi ces nombreuses techniques, l'assemblage par force de capillarité (CFA) guidé sur une surface à motifs représente un choix intéressant en raison de sa simplicité. Cette technique peut être décrite par deux processus: (i) un transport convectif des colloïdes vers la ligne de contact (interface surface/liquide/air) pendant l'évaporation d'une solution colloïdale sur un substrat lithographié ; (ii) une force de capillarité qui entraîne les particules à l'intérieur des motifs. Cette méthode peut être améliorée en réalisant l'assemblage dans un milieu confiné, une cellule microfluidique (Figure I-28). Dans cette dernière, un volume de solution colloïdale est confiné entre le substrat et une lamelle de verre rendue hydrophobe par fonctionnalisation chimique. L'isolation latérale est faite par des espaceurs en polydiméthylsiloxane (PDMS). Le contrôle de deux paramètres à l'intérieur de la cellule, le flux d'aspiration de l'air et la température, apporte une maîtrise de l'assemblage ^[123]. A l'échelle microscopique, l'effet combiné de la température et de l'aspiration d'air accroît le phénomène de convection. Ainsi, le mouvement brownien est complètement inhibé et on assiste à une augmentation de l'assemblage des particules en solution.

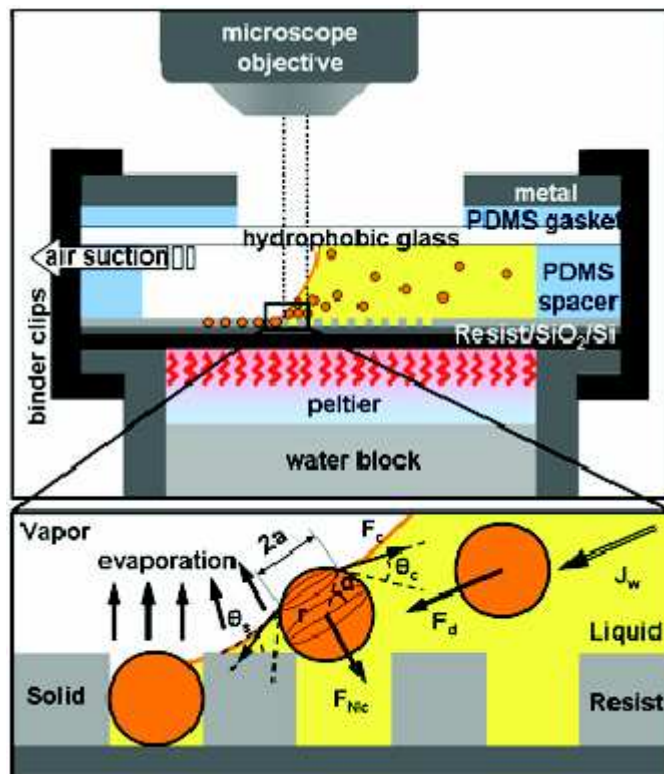


Figure I-28: Schéma du dispositif utilisé pour l'assemblage, qui se compose d'une cellule microfluidique, d'un système d'aspiration de l'air et d'un élément Peltier pour contrôler la température. L'encadré détaille les forces capillaires et hydrodynamiques exercées sur le colloïde en proximité et à la ligne de contact. J_w représente le flux de convection du solvant généré par l'évaporation forcée du solvant à la ligne triple. F_d est la force hydrodynamique correspondante ; F_c est la force capillaire ^[123].

I-4.4 Assemblage de nanoparticules anisotropes

Le comportement directionnel collectif des nanorods à l'intérieur de structures périodiques a été l'objet d'études expérimentales et de simulations numériques^{[124],[125]}. La théorie d'Onsager (1949) a démontré pour la première fois que les rods, assimilés à des cylindres durs, pouvaient former une phase nématique à partir de fractions volumiques faibles. En effet, les nanorods peuvent exister au moins en quatre phases stables (Figure I-29) : un solide isotrope, un cristal liquide nématique, un solide cristallin et une phase smectique A^[126]. Les solides isotropes sont représentés par des rods orientés sans aucun ordre positionnel. Ils sont à l'opposé des solides cristallins, qui sont des structures hautement orientées et qui présentent le degré d'ordre positionnel le plus élevé. Les cristaux liquides dits nématiques doivent leur nom à la texture filamenteuse observée au microscope optique (de *nêmatos* en grec)^[127]. Dans la phase nématique les molécules ont une tendance à s'aligner parallèlement les unes aux autres, d'où anisotropie d'orientation, mais ils ne possèdent pas un vrai ordre positionnel. Avec le terme smectique (du grec *smectos*, savon) on définit des cristaux liquides orientés à grande échelle, qui présentent en plus un ordre positionnel aussi à grande échelle. La caractéristique majeure des phases smectiques, plus ordonnées que la phase nématique, est l'organisation lamellaire des molécules^[127]. Les deux types fondamentaux de phases smectiques sont nommés A et C. La phase smectique A présente un ordre orientationnel et une disposition en couches parallèles les unes aux autres. La phase smectique C est très similaire à la phase A, cependant, les molécules sont inclinées par rapport à la direction perpendiculaire aux couches. Dans le cas des nanorods, la polydispersité en diamètre pourrait empêcher la formation des phases smectiques, et plutôt favoriser la formation de phases nématiques.

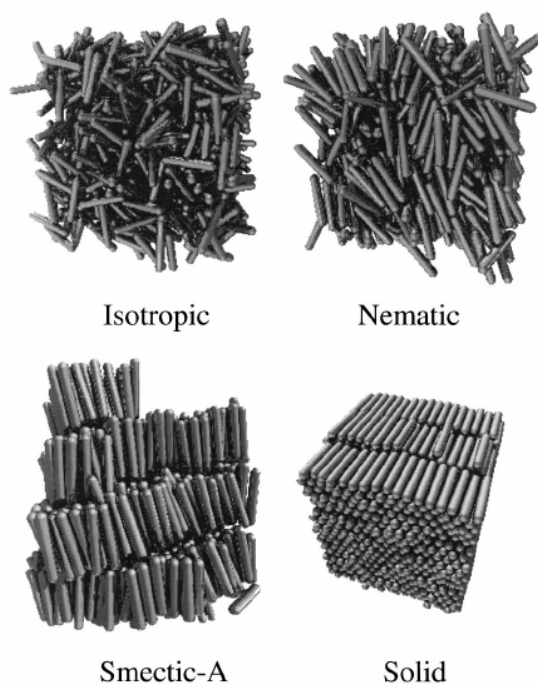


Figure I-29: Assemblages de particules de type bâtonnet, avec différents degrés d'ordre^[124].

La simple évaporation d'une goutte de NRs de CdSe 5x20 nm avec une faible dispersion en taille peut générer des structures avec un ordre smectique^[12], comme illustré dans la Figure I-30. Ces structures smectiques sont composées de traces parallèles de NRs, et à l'intérieur de chaque trace les NRs résultent alignés côte à côte.

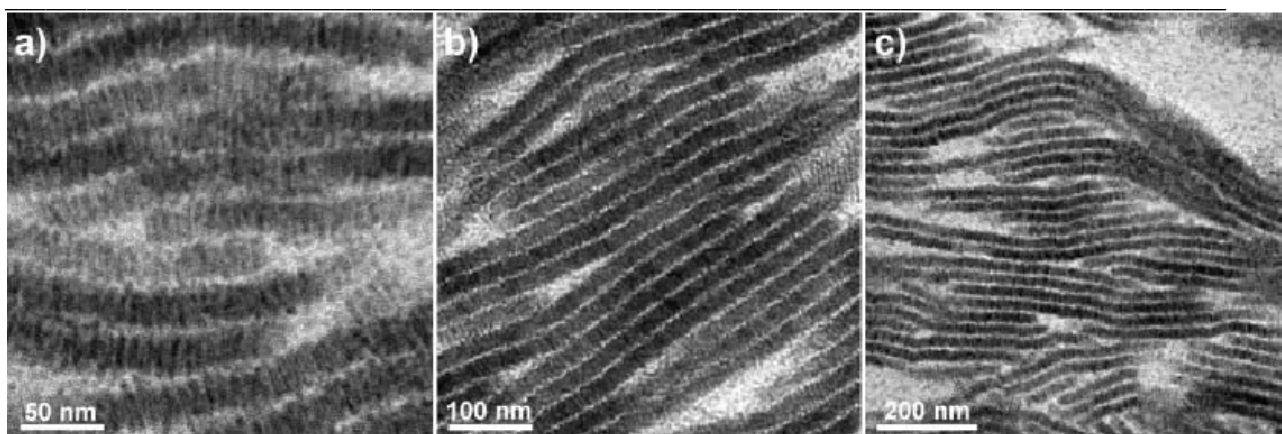


Figure I-30: Images MET à trois grossissements différents de structures smectiques, formées à partir de NRs de CdSe 5x20nm^[12].

L'évaporation d'une goutte de NRs de CdS 3,2x31,8 nm peut aussi générer des structures à bandes, comme illustré dans la Figure I-31, où l'assemblage bout à bout est préféré^[111].

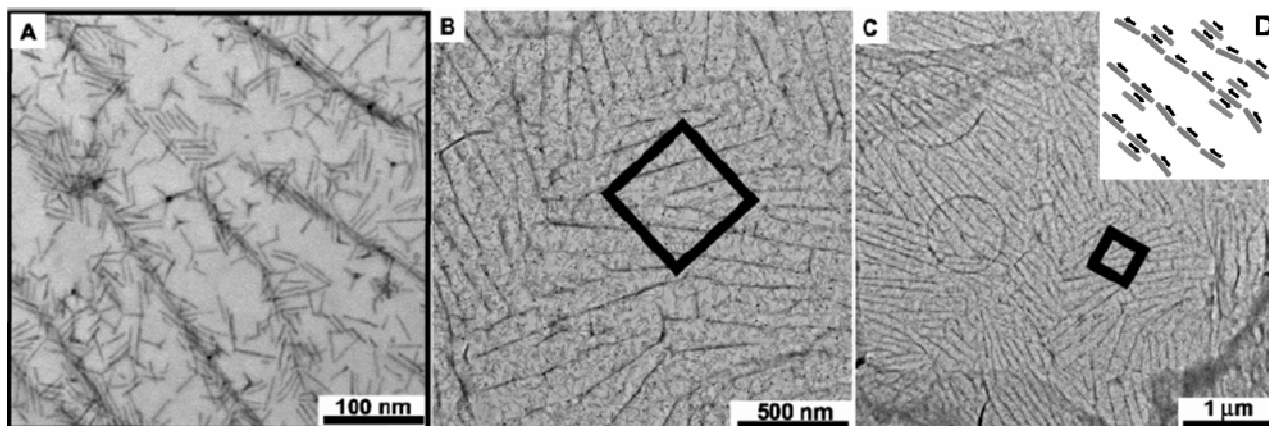


Figure I-31: Auto-assemblage de type bout à bout de NRs de CdS 3,2x31,8 nm sur une grille MET à différents grossissements^[111].

Les comportements collectifs observés après l'évaporation d'un solvant confirment l'intérêt de leur forme. Si dans le cas de l'autoassemblage de nanocristaux sphériques il suffit de contrôler leur position, avec des nanorods il faut aussi contrôler l'orientation du nanorod. Une solution possible est de guider l'assemblage par des forces électriques externes.

I-4.5 Assemblage de nanoparticules anisotropes par forces électriques externes

a) Origine du moment dipolaire des nanorods

La mesure du moment dipolaire fut tout d'abord réalisée pour des nanocristaux de CdSe de structure wurtzite. Guyot-Sionnest *et al.* ^[112] ont ensuite comparé les moments dipolaires de nanocristaux de tailles différentes avec la valeur de la polarisation interne estimée pour le cristal massif de structure wurtzite. Cette comparaison a montré que les valeurs des moments dipolaires des nanocristaux sont proches de la valeur de polarisation interne du cristal massif. L'hypothèse de départ était alors que l'origine du moment dipolaire soit intrinsèque à la structure wurtzite, quelque soit la taille du cristal, car cette structure est intrinsèquement polaire. La polarisation interne est une conséquence de l'absence de symétrie d'inversion (non-centrosymétrie) de la structure hexagonale. La structure wurtzite appartient, en effet, au groupe de symétrie ponctuel $6mm$, qui n'est pas centrosymétrique. Les mêmes auteurs ont mesuré des moments dipolaires élevés pour des nanocristaux qui possèdent une structure zinc blende ^[117], qui est aussi une structure non-centrosymétrique, car elle appartient au groupe de symétrie ponctuel $\bar{4}3m$. La structure zinc blende et la structure wurtzite n'ont pas de symétrie d'inversion, par conséquent il existe un moment dipolaire permanent. L'origine du moment dipolaire peut donc dépendre de la symétrie de la structure cristalline, en combinaison avec la présence d'atomes (Cd, Se) de polarités opposées.

b) Mesure du moment dipolaire des nanorods

Guyot-Sionnest *et al.* ^[112] ont découvert en 1997 la présence d'un moment dipolaire élevé dans les nanocristaux de CdSe wurtzite (25 Debye pour des nanocristaux de 3,4 nm en diamètre et 47 Debye pour des nanocristaux de 4,6 nm). Le moment dipolaire est une mesure de la séparation des charges dans un système, il s'exprime comme le produit entre la charge et la distance entre les charges opposées. Dans cette étude le moment dipolaire a été mesuré avec la technique de la dispersion électrique, qui se sert de la réponse électrique à basse fréquence des solutions colloïdales. La solution des nanocristaux est placée entre les armatures d'un condensateur plan, et un champ électrique oscillant est appliqué. Si l'oscillation (et donc la fréquence) est faible, les dipôles se positionnent sur les électrodes de charge opposée. La différence de potentiel mesurée diminue avec la présence des dipôles. Au contraire si l'oscillation est suffisamment rapide, les dipôles ne parviennent pas à s'aligner et la différence de potentiel mesurée demeure la même. La fréquence de l'oscillation varie d'une basse fréquence à une haute fréquence, la différence de potentiel mesurée passe alors d'une valeur plus basse (due à la présence de dipôles) à une plus élevée (due à l'absence de dipôles), comme illustré dans la Figure I-32 ^[112]. L'ampleur du changement de la tension donne une mesure globale du moment dipolaire des nanocristaux. Puisque la concentration de la solution colloïdale est connue, il est possible d'estimer le moment dipolaire unitaire, relatif à chaque nanocristal.

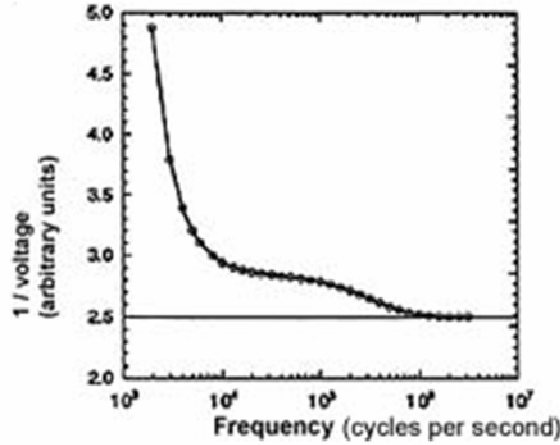


Figure I-32: Variation de la différence de potentiel en fonction de la fréquence. Le passage d'une valeur plus basse à une plus élevée de la tension indique qu'il y a une réponse dipolaire des nanocristaux de CdSe^[112].

Une autre technique a été employée pour mesurer le moment dipolaire des nanorods de CdSe, la méthode de la biréfringence électrique transitoire (*transient electric birefringence* TEB) ^[118]. Cette technique a permis d'étudier pendant longtemps les propriétés de polarisation des objets allongés tels que l'ADN, les virus et les protéines ^[128], et plus récemment les nanocristaux.

Le comportement transitoire de la biréfringence reflète le mécanisme d'alignement de ces systèmes par rapport à un champ électrique. En particulier, pour une suspension d'objets allongés qui présentent une symétrie axiale et un rapport de forme ≥ 5 , l'augmentation Δn_a et la diminution Δn_d de la biréfringence suite à l'application et l'arrêt d'un champ électrique externe sont exprimées par les relations suivantes ^[129] :

$$\Delta n_a(t) = \Delta n_s \left(1 + \frac{\gamma - 2}{2(\gamma + 1)} \exp(-6D_R t) - \frac{3\gamma}{2(\gamma + 1)} \exp(-6D_R t) \right) \quad (14)$$

$$\Delta n_d(t) = \Delta n_s \exp(-6D_R t)$$

Le Δn_a et le Δn_d représentent la différence entre les indices de réfraction de l'échantillon parallèles et perpendiculaires à la direction d'un champ électrique appliqué. $\Delta n_s = \Delta n_r$ pour le temps t qui tend vers l'infini ; D_R est la constante de diffusion de rotation autour d'un axe normale à l'axe long du nanorod ; γ est égale à :

$$\gamma = \frac{\mu_z'^2}{[K_b T (\alpha_{//} - \alpha_{\perp})]} \quad (15)$$

où μ_z' désigne la valeur écrantée du moment dipolaire selon l'axe long du nanorod ; $\alpha_{//}$ et α_{\perp} sont les polarisabilités électriques parallèle et perpendiculaire à l'axe c du nanorod. L'expression des polarisabilités électriques doit tenir compte des deux contributions, exprimées par l'équation exponentielle suivante :

$$\alpha_{//} - \alpha_{\perp} = q_{||} + q_c [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (16)$$

où $q_{||}$ représente l'anisotropie de la polarisabilité qui résulte de la structure cristalline; q_c désigne l'anisotropie de la polarisabilité qui résulte des charges qui migrent sur la surface et τ est un terme lié à la constante de diffusion des charges surfaciques sur la surface des nanorods. La polarisabilité électrique est fonction du temps.

Sur la base de l'équation (14), si l'augmentation et la diminution de la biréfringence ne sont pas symétriques, le nanorod possède un moment dipolaire, qui peut donc être mesuré en appliquant un champ électrique statique (une onde carré). La mesure de la biréfringence de Li et Alivisatos a lieu dans une cuvette de spectromètre, dans laquelle on plonge deux électrodes en cuivre, séparées de 1,2mm. Le chemin optique de la lumière est égale à 1,0 cm et la source lumineuse utilisée est un laser He-Ne (632,8nm). L'application de cette irradiation génère des photoélectrons qui peuvent migrer sur la surface des nanocristaux, et par conséquent un moment dipolaire induit est généré. Les travaux de Kirkwood *et al.*^[130] ont montré que si le moment dipolaire induit dû à la migration des charges est prédominant par rapport au moment dipolaire dû à la structure cristalline, l'augmentation de la biréfringence diffère de celle obtenue en l'absence d'un moment dipolaire induit^[131]:

$$\Delta n_a(t) = \Delta n_s \{1 - \exp(-6D_R t) - \exp(-t/\tau) + \exp[-(1/\tau + 6D_R)t]\} \quad (17)$$

L'existence d'un moment dipolaire élevé selon l'axe c des nanorods influence surtout la distribution spatiale des couples électron-trou générées optiquement, avec des conséquences importantes sur les propriétés optiques des nanorods. Cette propriété intrinsèque des nanorods peut être utilisée pour les localiser entre des électrodes en présence d'un champ électrique.

c) Polarisation des nanorods dans un champ électrique

L'énergie d'un NR polaire et polarisable en présence d'un champ électrique \vec{E}_1 orienté selon le long axe du NR est exprimée par la relation suivante^[109]:

$$E = \vec{E}_1 \cdot \vec{\mu} - \frac{1}{2} \alpha \vec{E}_1^2 \quad (18)$$

où α est la polarisabilité du NR selon le long axe et $\vec{\mu}$ est le vecteur moment dipolaire.

Le dipôle induit $\vec{\mu}_{induit}$ généré à l'intérieur du NR, de volume V et de polarisation \vec{P} , est égal à^[109] :

$$\vec{\mu}_{induit} \equiv \alpha \vec{E}_1 = V \vec{P} \quad (19)$$

La polarisation \vec{P} peut être représentée à travers un champ électrique \vec{E}_2 interne au NR, selon la relation :

$$\vec{P} = \frac{(\epsilon_{NR} - 1)\vec{E}_2}{4\pi} \quad (20)$$

L'expression analytique qui décrit le dipôle induit est ^[109] :

$$\vec{\mu}_{induit} = V \frac{\epsilon_{NR} - 1}{4\pi} \frac{\epsilon_{solv}}{\epsilon_{solv} + (\epsilon_{NR} - \epsilon_{solv})A} \vec{E}_1 \quad (21)$$

où ϵ_{NR} est la constante diélectrique du NR, ϵ_{solv} est la constante diélectrique du solvant et A est dit « facteur de dépolérisation » selon l'axe c du NR.

Expérimentalement, lorsqu'un champ électrique uniforme est appliqué pendant l'évaporation d'une goutte de solution colloïdale, il interagit avec le moment dipolaire intrinsèque de chaque nanorod et génère ensuite une rotation autour de son axe. L'évaporation simultanée du solvant confine localement les nanoparticules. En effet, le champ électrique appliqué sur un dipôle induit un moment de torsion τ égal à :

$$\tau = \mu E \sin \theta \quad (22)$$

où μ est le moment dipolaire, E l'intensité du champ électrique et θ l'angle que le moment dipolaire forme avec la direction du champ électrique. Ce moment de torsion tend à aligner le dipôle avec le champ électrique, et il a été utilisé par plusieurs groupes afin d'augmenter le degré d'alignement des nanorods de semi-conducteurs sur des grilles de Microscopie Electronique à Transmission (MET) ^[13] ou dans des dispositifs, entre des électrodes ^{[99],[14]}.

La Figure I-33 illustre le dispositif d'assemblage utilisé par Ryan *et al.* ^[13], qui combine un champ électrique continu (DC) avec une évaporation lente du solvant. Cette évaporation lente est obtenue en réalisant l'assemblage en atmosphère saturée de toluène. L'évaporation diminue graduellement le diamètre de la goutte piégée entre les deux électrodes, et le résultat est un assemblage bidimensionnel de nanorods de CdS orientés perpendiculairement au substrat.

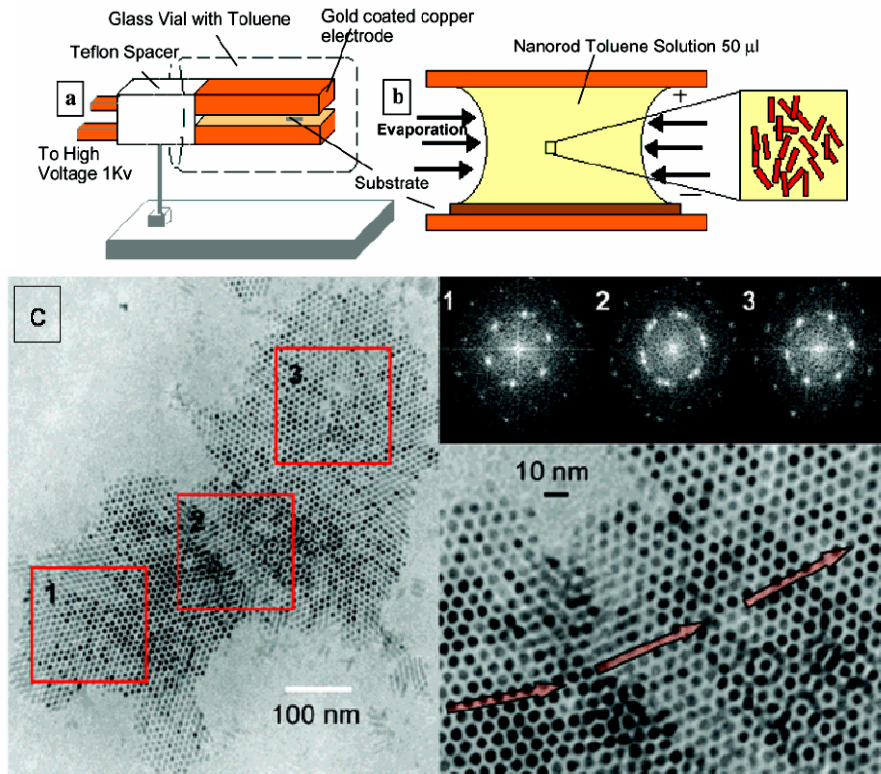


Figure I-33: (a) Dispositif d'assemblage des nanorods entre électrodes en solution. (b) vue 2D du ménisque qui se crée entre les deux électrodes. (c) Assemblage en réseau hexagonal des nanorods sur le substrat, qui est une grille MET ^[13].

Une architecture similaire permet d'obtenir des assemblages verticaux de nanorods de CdSe fonctionnalisés avec des molécules d'oxyde de polyéthylène (PEO) et enrobés dans une matrice de polyméthylmétacrylate (PMMA) pour des applications photovoltaïques^[132].

Les travaux réalisés par Hu *et al.*^[14] visent à localiser les nanorods de CdSe entre des électrodes coplanaires. La Figure I-34a illustre le schéma du dispositif pour réaliser l'assemblage. Les deux électrodes sont coplanaires par rapport aux exemples précédents, cette géométrie favorise donc un assemblage dans le plan, avec une accumulation des nanocristaux entre les électrodes (Figure I-34b).

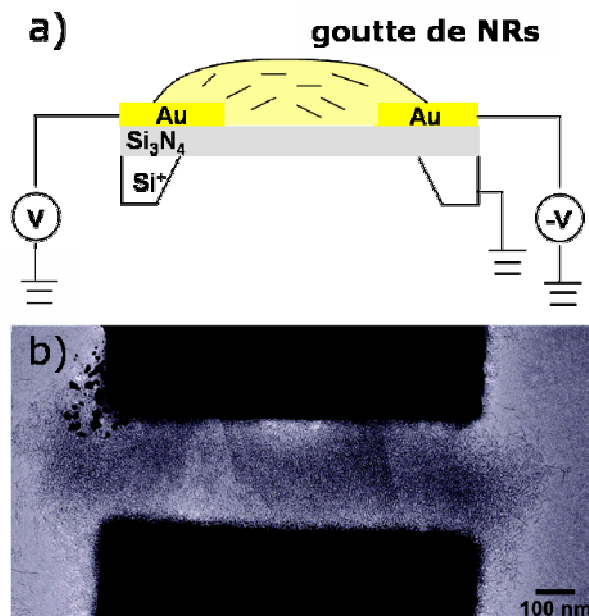


Figure I-34: (a) Schéma du dispositif utilisé pour l'assemblage des NRs entre deux électrodes. Une membrane transparente en nitrure de silicium (Si_3N_4) est suspendue entre des électrodes en Au fabriquées par lithographie à faisceau d'électrons (EBL) et un substrat en silicium dopé p. (b) Image MET de l'assemblage obtenu^[14].

I-5 Motivation de la thèse

Le travail de cette thèse a été motivé par la nécessité de contrôler l'assemblage des nanocristaux de semi-conducteur sur un substrat, et en particulier entre des électrodes. Cela permet à la fois des études fondamentales et leur intégration dans des dispositifs.

Parmi les nanocristaux, les nanorods de CdSe présentent plusieurs avantages pour un tel projet : ils combinent le confinement quantique avec un grand rapport de forme, et un large moment dipolaire permanent. Un autre atout non négligeable est la possibilité de les synthétiser en quantité élevée (~100 mg) avec un très bon contrôle de la taille et de la forme par voie chimique. Récemment une autre classe de nanocristaux, avec des propriétés remarquables, a été synthétisée. Il s'agit d'hétérostructures constituées d'un cœur sphérique de CdSe et d'une coquille allongée de CdS. L'alignement des bandes de type I est à l'origine d'un rendement quantique de fluorescence très élevé (~50%) pour ces nanorods, ce qui en fait des bons candidats pour des applications optoélectroniques.

Parmi les techniques d'assemblage, nous avons choisi d'étudier en détail la réponse des nanorods à un

champ électrique externe. L'intérêt de l'utilisation d'un champ électrique continu repose sur l'interaction entre ce champ électrique et le moment dipolaire permanent au sein des nanorods, qui peut faciliter leur localisation et leur alignement entre des électrodes interdigitées fabriquées par lithographie optique. Le fait de travailler avec des nanorods semi-conducteurs nous offre la possibilité d'explorer l'influence d'un autre paramètre sur l'assemblage : la photo-excitation. En irradiant les nanorods avec une lumière UV, des paires électron-trou sont générées, susceptibles d'augmenter le caractère dipolaire des NRs et d'influencer leur assemblage sous champ électrique.

Bibliographie

- ¹⁵ Alivisatos, A. P., Nanocrystals: Building blocks for modern materials design. *Endeavour* **1997**, 21, (2), 56-60.
- ¹⁶ Narayanan, R.; El-Sayed, M. A., Changing catalytic activity during colloidal platinum nanocatalysis due to shape changes: Electron-transfer reaction. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (23), 7194-7195.
- ¹⁷ Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P., Bright UV-blue luminescent colloidal ZnSe nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, (19), 3655-3657.
- ¹⁸ Malko, A. V.; Mikhailovsky, A. A.; Petruska, M. A.; Hollingsworth, J. A.; Klimov, V. I., Interplay between optical gain and photoinduced absorption in CdSe nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (17), 5250-5255.
- ¹⁹ Vargas, J. M.; Socolovsky, L. M.; Knobel, M.; Zanchet, D., Dipolar interaction and size effects in powder samples of colloidal iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology* **2005**, 16, (5), S285-S290.
- ²⁰ Daniel, M. C.; Astruc, D., Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews* **2004**, 104, (1), 293-346.
- ²¹ Chen, M.; Feng, Y. G.; Wang, X.; Li, T. C.; Zhang, J. Y.; Qian, D. J., Silver nanoparticles capped by oleylamine: Formation, growth, and self-organization. *Langmuir* **2007**, 23, (10), 5296-5304.
- ²² Couto, G. G.; Klein, J. J.; Schreiner, W. H.; Mosca, D. H.; de Oliveira, A. J. A.; Zarbin, A. J. G., Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 311, (2), 461-468.
- ²³ Fojtik, A.; Henglein, A., Surface chemistry of luminescent colloidal silicon nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (5), 1994-1998.
- ²⁴ Segura, R. A.; Reyes-Gasga, J.; Cardenas-Trivino, G., Germanium nanoparticles from solvated atoms: synthesis and characterization. *Colloid and Polymer Science* **2005**, 283, (8), 854-861.
- ²⁵ Wilson, G. J.; Will, G. D.; Frost, R. L.; Montgomery, S. A., Efficient microwave hydrothermal preparation of nanocrystalline anatase TiO₂ colloids. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12, (6), 1787-1791.
- ²⁶ Kahn, M. L.; Monge, M.; Colliere, V.; Senocq, F.; Maisonnat, A.; Chaudret, B., Size- and shape-control of crystalline zinc oxide nanoparticles: A new organometallic synthetic method. *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, (3), 458-468.
- ²⁷ Lucey, D. W.; MacRae, D. J.; Furis, M.; Sahoo, Y.; Cartwright, A. N.; Prasad, P. N., Monodispersed InP quantum dots prepared by colloidal chemistry in a noncoordinating solvent. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, (14), 3754-3762.
- ²⁸ Sashchiuk, A.; Langof, L.; Chaim, R.; Lifshitz, E., Synthesis and characterization of PbSe and PbSe/PbS core-shell colloidal nanocrystals. *Journal of Crystal Growth* **2002**, 240, (3-4), 431-438.

- ²⁹ M. Bawendi. Synthesis and spectroscopy of II-VI quantum dots : An overview. In *Confined Electrons and Photons - New Physics and Applications*, pages 339–356, E. Burstein and C. Weisbuch editors, New York (**1995**). Plenum Press.
- ³⁰ Francis Lévy, *Physique et technologie des semi-conducteurs*, Editeur: Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne (**1995**)
- ³¹ Cohén-Tanoudji, *Mécanique quantique*, Editeur des sciences et des arts, Hermann (**1973**)
- ³² Weller, H., Colloidal Semiconductor Q-Particles - Chemistry In The Transition Region Between Solid-State and Molecules. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1993**, 32, (1), 41-53.
- ³³ Brus, L. E., Electron Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites - The Size Dependence of The Lowest Excited Electronic State. *Journal of Chemical Physics* **1984**, 80, (9), 4403-4409.
- ³⁴ Bawendi, M. G.; Steigerwald, M. L.; Brus, L. E., The Quantum-Mechanics of Larger Semiconductor Clusters (Quantum Dots). *Annual Review of Physical Chemistry* **1990**, 41, 477-496.
- ³⁵ Brus, L., Electronic Wave-Functions In Semiconductor Clusters - Experiment And Theory. *Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90, (12), 2555-2560.
- ³⁶ A. Efros et A. Efros, Interband light absorption in semiconductor sphere, *Semiconductors*, vol. 16, pages 1209-1214, **1982**.
- ³⁷ Liao, M. C. H.; Chang, Y. H.; Chen, Y. F.; Hsu, J. W.; Lin, J. M.; Chou, W. C., Fabrication of ZnSe quantum dots under Volmer-Weber mode by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* **1997**, 70, (17), 2256-2258.
- ³⁸ Zhang, B. P.; Yasuda, T.; Segawa, Y.; Yaguchi, H.; Onabe, K.; Edamatsu, E.; Itoh, T., Naturally formed ZnCdSe quantum dots on ZnSe (110) surfaces. *Applied Physics Letters* **1997**, 70, (18), 2413-2415.
- ³⁹ Pchelyakov, O. P.; Nikiforov, A. I.; Shanetsky, B. Z.; Teys, S. A.; Yakimov, A. I.; Chikichev, S. I.; MBE growth of ultra small coherent Ge quantum dots in silicon for applications in nanoelectronics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2008**, 69, (2-3), 669-672
- ⁴⁰ Pileni, M. P., Reverse Micelles As Microreactors. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97, (27), 6961-6973.
- ⁴¹ Fojtik, A.; Weller, H.; Koch, U.; Henglein, A., Photo-Chemistry of Colloidal Metal Sulfides .8. Photo-Physics Of Extremely Small Cds Particles - Q-State Cds and Magic Agglomeration Numbers. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1984**, 88, (10), 969-977.
- ⁴² Spanhel, L.; Haase, M.; Weller, H.; Henglein, A., Photochemistry of Colloidal Semiconductors .20. Surface Modification And Stability Of Strong Luminescing Cds Particles. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109, (19), 5649-5655.
- ⁴³ Lianos, P.; Thomas, J. K. Cadmium Sulfide of Small Dimensions Produced in Inverted Micelles *Chemical Physics Letters* **1986**, 125, (3), 299-302.
- ⁴⁴ Inger, D.; Pileni, M. P., Limitations in producing nanocrystals using reverse micelles as nanoreactors. *Advanced Functional Materials* **2001**, 11, (2), 136-139.
- ⁴⁵ Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G., Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse Cde (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society* **1993**,

115, (19), 8706-8715.

⁴⁶ Lamer, V. K.; Dinegar, R. H., Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72, (11), 4847-4854.

⁴⁷ Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T., Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, 46, (25), 4630-4660.

⁴⁸ Voorhees, P. W., The Theory of Ostwald Ripening. *Journal of Statistical Physics* **1985**, 38, (1-2), 231-252.

⁴⁹ Ostwald, W. Z., *Physical Chemistry* **1901**, 37, 385.

⁵⁰ Rogach, A. L.; Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H., Organization of matter on different size scales: Monodisperse nanocrystals and their superstructures. *Advanced Functional Materials* **2002**, 12, (10), 653-664.

⁵¹ Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G., Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annual Review of Materials Science* **2000**, 30, 545-610.

⁵² Pinna, N.; Grancharov, S.; Beato, P.; Bonville, P.; Antonietti, M.; Niederberger, M., Magnetite nanocrystals: Nonaqueous synthesis, characterization, and solubility. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, (11), 3044-3049.

⁵³ Cumberland, S. L.; Hanif, K. M.; Javier, A.; Khitrov, G. A.; Strouse, G. F.; Woessner, S. M.; Yun, C. S., Inorganic clusters as single-source precursors for preparation of CdSe, ZnSe, and CdSe/ZnS nanomaterials. *Chemistry of Materials* **2002**, 14, (4), 1576-1584.

⁵⁴ Yu, W. W.; Wang, Y. A.; Peng, X. G., Formation and stability of size-, shape-, and structure-controlled CdTe nanocrystals: Ligand effects on monomers and nanocrystals. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, (22), 4300-4308.

⁵⁵ Deng, Z. T.; Cao, L.; Tang, F. Q.; Zou, B. S., A new route to zinc-blende CdSe nanocrystals: Mechanism and synthesis. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (35), 16671-16675.

⁵⁶ Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P., Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, (51), 12700-12706.

⁵⁷ Jun, Y. W.; Lee, J. H.; Choi, J. S.; Cheon, J., Symmetry-controlled colloidal nanocrystals: Nonhydrolytic chemical synthesis and shape determining parameters. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (31), 14795-14806.

⁵⁸ Kanaras, A. G.; Sonnichsen, C.; Liu, H. T.; Alivisatos, A. P., Controlled synthesis of hyperbranched inorganic nanocrystals with rich three-dimensional structures. *Nano Letters* **2005**, 5, (11), 2164-2167.

⁵⁹ Puzder, A.; Williamson, A. J.; Zaitseva, N.; Galli, G.; Manna, L.; Alivisatos, A. P., The effect of organic ligand binding on the growth of CdSe nanoparticles probed by Ab initio calculations. *Nano Letters* **2004**, 4, (12), 2361-2365.

⁶⁰ Rempel, J. Y.; Trout, B. L.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F., Density functional theory study of ligand binding on CdSe (0001), (000 $\bar{1}$), and (11 $\bar{2}$) single crystal relaxed and reconstructed surfaces: Implications for nanocrystalline growth. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (36), 18007-18016.

- ⁶¹ Dumestre, F.; Chaudret, B.; Amiens, C.; Fromen, M. C.; Casanove, M. J.; Renaud, P.; Zurcher, P., Shape control of thermodynamically stable cobalt nanorods through organometallic chemistry. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, 41, (22), 4286-4289.
- ⁶² Yeh, C. Y.; Lu, Z. W.; Froyen, S.; Zunger, A., Zinc-Blende-Wurtzite Polytypism In Semiconductors. *Physical Review B* **1992**, 46, (16), 10086-10097.
- ⁶³ Manna, L.; Milliron, D. J.; Meisel, A.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P., Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals. *Nature Materials* **2003**, 2, (6), 382-385.
- ⁶⁴ Peng, Z. A.; Peng, X. G., Mechanisms of the shape evolution of CdSe nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, (7), 1389-1395..
- ⁶⁵ Peng, Z. A.; Peng, X. G., Nearly monodisperse and shape-controlled CdSe nanocrystals via alternative routes: Nucleation and growth. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (13), 3343-3353.
- ⁶⁶ Emile Biemont, Spectroscopie atomique, Editeur De Boeck-Bruxelles (**2006**)
- ⁶⁷ Ekimov, A. I.; Hache, F.; Schanneklein, M. C.; Ricard, D.; Flytzanis, C.; Kudryavtsev, I. A.; Yazeva, T. V.; Rodina, A. V.; Efros, A. L., Absorption and Intensity-Dependent Photoluminescence Measurements on Cdse Quantum Dots - Assignment of the 1st Electronic-Transitions. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **1993**, 10, (1), 100-107.
- ⁶⁸ Nirmal, M.; Norris, D. J.; Kuno, M.; Bawendi, M. G.; Efros, A. L.; Rosen, M., Observation of the Dark Exciton in Cdse Quantum Dots. *Physical Review Letters* **1995**, 75, (20), 3728-3731.
- ⁶⁹ Wong, C. Y.; Kim, J.; Nair, P. S.; Nagy, M. C.; Scholes, G. D., Relaxation in the Exciton Fine Structure of Semiconductor Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, (3), 795-811.
- ⁷⁰ Nirmal, M.; Dabbousi, B. O.; Bawendi, M. G.; Macklin, J. J.; Trautman, J. K.; Harris, T. D.; Brus, L. E., Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. *Nature* **1996**, 383, (6603), 802-804.
- ⁷¹ Pistol, M. E.; Castrillo, P.; Hessman, D.; Prieto, J. A.; Samuelson, L., Random telegraph noise in photoluminescence from individual self-assembled quantum dots. *Physical Review B* **1999**, 59, (16), 10725-10729.
- ⁷² Shimizu, K. T.; Neuhauser, R. G.; Leatherdale, C. A.; Empedocles, S. A.; Woo, W. K.; Bawendi, M. G., Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots. *Physical Review B* **2001**, 63, (20).
- ⁷³ Cichos, F.; Martin, J.; von Borczyskowski, C., Emission intermittency in silicon nanocrystals. *Physical Review B* **2004**, 70, (11).
- ⁷⁴ Kulzer, F.; Kummer, S.; Matzke, R.; Brauchle, C.; Basche, T., Single-molecule optical switching of terrylene in p-terphenyl. *Nature* **1997**, 387, (6634), 688-691.
- ⁷⁵ Dickson, R. M.; Cubitt, A. B.; Tsien, R. Y.; Moerner, W. E., On/off blinking and switching behaviour of single molecules of green fluorescent protein. *Nature* **1997**, 388, (6640), 355-358.
- ⁷⁶ Htoon, H.; O'Connell, M. J.; Cox, P. J.; Doorn, S. K.; Klimov, V. I., Low temperature emission spectra of individual single-walled carbon nanotubes: Multiplicity of subspecies within single-species nanotube ensembles. *Physical Review Letters* **2004**, 93, (2).
- ⁷⁷ Schlegel, G.; Bohnenberger, J.; Potapova, I.; Mews, A., Fluorescence decay time of single semiconductor nanocrystals. *Physical Review Letters* **2002**, 88, (13).
- ⁷⁸ Klimov, V. I.; Mikhailovsky, A. A.; McBranch, D. W.; Leatherdale, C. A.; Bawendi, M. G., Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots. *Science* **2000**, 287, (5455), 1011-1013.

- ⁷⁹ Neuhauser, R. G.; Shimizu, K. T.; Woo, W. K.; Empedocles, S. A.; Bawendi, M. G., Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots. *Physical Review Letters* **2000**, 85, (15), 3301-3304.
- ⁸⁰ Victor I. Klimov, Semiconductor and Metal Nanocrystals: Synthesis and Electronic and Optical Properties (**2003**), page 193.
- ⁸¹ Spinicelli, P.; Mahler, B.; Buil, S.; Quelin, X.; Dubertret, B.; Hermier, J. P., Non-Blinking Semiconductor Colloidal Quantum Dots for Biology, Optoelectronics and Quantum Optics. *Chemphyschem* **2009**, 10, (6), 879-882.
- ⁸² Thèse Sophie Carayon, Propriétés de fluorescence de nanocristaux de semiconducteurs II-VI, 2005.
- ⁸³ Hammer, N. I.; Early, K. T.; Sill, K.; Odoi, M. Y.; Emrick, T.; Barnes, M. D., Coverage-mediated suppression of blinking in solid state quantum dot conjugated organic composite nanostructures. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (29), 14167-14171.
- ⁸⁴ Hohng, S.; Ha, T., Near-complete suppression of quantum dot blinking in ambient conditions. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (5), 1324-1325.
- ⁸⁵ Aldana, J.; Wang, Y. A.; Peng, X. G., Photochemical instability of CdSe nanocrystals coated by hydrophilic thiols. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, (36), 8844-8850.
- ⁸⁶ Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P., Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-Capped CdSe nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, (2), 468-471.
- ⁸⁷ Reiss, P.; ZnSe based colloidal nanocrystals: synthesis, shape control, core/shell, alloy and doped systems, *New Journal of Chemistry* **2007**, 31, 1843-1852.
- ⁸⁸ Peng, X. G.; Schlamp, M. C.; Kadavanich, A. V.; Alivisatos, A. P., Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, (30), 7019-7029
- ⁸⁹ Reiss, P.; Bleuse, J.; Pron, A., Highly luminescent CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals of low size dispersion. *Nano Letters* 2002, 2, (7), 781-784
- ⁹⁰ Mahler, B.; Spinicelli, P.; Buil, S.; Quelin, X.; Hermier, J-P.; Dubertret, B., Towards non-blinking colloidal quantum dots. *Nature Materials* **2008**, 7, (8), 659-664.
- ⁹¹ Krauss, T. D.; Brus, L. E., Charge, polarizability, and photoionization of single semiconductor nanocrystals. *Physical Review Letters* **1999**, 83, (23), 4840-4843.
- ⁹² Herzberg, G. Atomic Spectra and Atomic Structure, New York, Dover Publications, **1945**.
- ⁹³ Li, L. S.; Hu, J. T.; Yang, W. D.; Alivisatos, A. P., Band gap variation of size- and shape-controlled colloidal CdSe quantum rods. *Nano Letters* **2001**, 1, (7), 349-351.
- ⁹⁴ Efros, A. L.; Rosen, M., The electronic structure of semiconductor nanocrystals. *Annual Review of Materials Science* **2000**, 30, 475-521.
- ⁹⁵ Hu, J. T.; Li, L. S.; Yang, W. D.; Manna, L.; Wang, L. W.; Alivisatos, A. P., Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods. *Science* **2001**, 292, (5524), 2060-2063.
- ⁹⁶ Wang, L. W.; Zunger, A., Pseudopotential calculations of nanoscale CdSe quantum dots. *Physical Review B* **1996**, 53, (15), 9579-9582.
- ⁹⁷ Manna, L.; Scher, E. C.; Li, L. S.; Alivisatos, A. P., Epitaxial growth and photochemical annealing of graded CdS/ZnS shells on colloidal CdSe nanorods. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124,

(24), 7136-7145.

⁹⁸ Mohamed, M. B.; Burda, C.; El-Sayed, M. A., Shape dependent ultrafast relaxation dynamics of CdSe nanocrystals: Nanorods vs nanodots. *Nano Letters* **2001**, 1, (11), 589-593.

⁹⁹ Schwarz, J. A.; Contescu, C. I.; Putyera, Karol. Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology (**2004**), page 670.

¹⁰⁰ Reiss, P.; Protiere, M.; Li, L., Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small* **2009**, 5, (2), 154-168.

¹⁰¹ Talapin, D. V.; Koeppel, R.; Gotzinger, S.; Kornowski, A.; Lupton, J. M.; Rogach, A. L.; Benson, O.; Feldmann, J.; Weller, H., Highly emissive colloidal CdSe/CdS heterostructures of mixed dimensionality. *Nano Letters* **2003**, 3, (12), 1677-1681.

¹⁰² Carbone, L.; Nobile, C.; De Giorgi, M.; Sala, F. D.; Morello, G.; Pompa, P.; Hytch, M.; Snoeck, E.; Fiore, A.; Franchini, I. R.; Nadasan, M.; Silvestre, A. F.; Chiodo, L.; Kudera, S.; Cingolani, R.; Krahne, R.; Manna, L., Synthesis and micrometer-scale assembly of colloidal CdSe/CdS nanorods prepared by a seeded growth approach. *Nano Letters* **2007**, 7, (10), 2942-2950.

¹⁰³ Steiner, D.; Dorfs, D.; Banin, U.; Della Sala, F.; Manna, L.; Millo, O., Determination of band offsets in heterostructured colloidal nanorods using scanning tunneling spectroscopy. *Nano Letters* **2008**, 8, (9), 2954-2958.

¹⁰⁴ Morello, G.; Della Sala, F.; Carbone, L.; Manna, L.; Maruccio, G.; Cingolani, R.; De Giorgi, M., Intrinsic optical nonlinearity in colloidal seeded grown CdSe/CdS nanostructures: Photoinduced screening of the internal electric field. *Physical Review B* **2008**, 78, (19), 195313-8.

¹⁰⁵ Harfenist, S. A.; Wang, Z. L.; Alvarez, M. M.; Vezmar, I.; Whetten, R. L., Highly oriented molecular Ag nanocrystal arrays. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, (33), 13904-13910.

¹⁰⁶ Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G., Self-Organization Of Cdse Nanocrystallites Into 3-Dimensional Quantum-Dot Superlattices. *Science* **1995**, 270, (5240), 1335-1338.

¹⁰⁷ Sau, T. K.; Murphy, C. J., Self-assembly patterns formed upon solvent evaporation of aqueous cetyltrimethylammonium bromide-coated gold nanoparticles of various shapes. *Langmuir* **2005**, 21, (7), 2923-2929.

¹⁰⁸ Jana, N. R., Shape effect in nanoparticle self-assembly. *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43, (12), 1536-1540.

¹⁰⁹ Titov, A. V.; Kral, P., Modeling the Self-Assembly of Colloidal Nanorod Superlattices. *Nano Letters* **2008**, 8, (11), 3605-3612.

¹¹⁰ Bishop, Wilmer, Grzybowski, Nanoscale forces and their use in assembly. *Small*, **2009**, (1-31)

¹¹¹ Ghezelbash, A.; Koo, B.; Korgel, B. A., Self-assembled stripe patterns of CdS nanorods. *Nano Letters* **2006**, 6, (8), 1832-1836.

¹¹² Blanton, S. A.; Leheny, R. L.; Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P., Dielectric dispersion measurements of CdSe nanocrystal colloids: Observation of a permanent dipole moment. *Physical Review Letters* **1997**, 79, (5), 865-868.

¹¹³ Hong, L.; Cacciuto, A.; Luijten, E.; Granick, S., Clusters of charged Janus spheres. *Nano Letters* **2006**, 6, (11), 2510-2514.

¹¹⁴ Tang, Z. Y.; Kotov, N. A.; Giersig, M., Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires. *Science* **2002**, 297, (5579), 237-240.

- ¹¹⁵ Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Murray, C. B.; O'Brien, S., Structural characterization of self-assembled multifunctional binary nanoparticle superlattices. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (11), 3620-3637.
- ¹¹⁶ Islam, M. A.; Xia, Y. Q.; Steigerwald, M. L.; Yin, M.; Liu, Z.; O'Brien, S.; Levicky, R.; Herman, I. P., Addition, suppression, and inhibition in the electrophoretic deposition of nanocrystal mixture films for CdSe nanocrystals with gamma-Fe₂O₃ and Au nanocrystals. *Nano Letters* **2003**, 3, (11), 1603-1606.
- ¹¹⁷ Shim, M.; Guyot-Sionnest, P., Permanent dipole moment and charges in colloidal semiconductor quantum dots. *Journal of Chemical Physics* **1999**, 111, (15), 6955-6964.
- ¹¹⁸ Li, L. S.; Alivisatos, A. P., Origin and scaling of the permanent dipole moment in CdSe nanorods. *Physical Review Letters* **2003**, 90, (9).
- ¹¹⁹ Rabani, E.; Hetenyi, B.; Berne, B. J.; Brus, L. E., Electronic properties of CdSe nanocrystals in the absence and presence of a dielectric medium. *Journal of Chemical Physics* **1999**, 110, (11), 5355-5369.
- ¹²⁰ Shevchenko, E.V; Talapin, D.V.; Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots, p.123, Editor Rogach (**2008**)
- ¹²¹ Maillard, M.; Motte, L.; Ngo, A. T.; Pileni, M. P., Rings and hexagons made of nanocrystals: A Marangoni effect. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, (50), 11871-11877.
- ¹²² Courty A; Self-assembly of Nanomaterials at Macroscopic Scales in Nanomaterials and Nanochemistry, Chapter 22. Edited by Springer Berlin Heidelberg (**2008**)
- ¹²³ Pinedo Rivera, T.; Lecarme, O.; Hartmann, J.; Rossitto, E.; Berton, K.; Peyrade, D., Assisted convective-capillary force assembly of gold colloids in a microfluidic cell: Plasmonic properties of deterministic nanostructures. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2008**, 26, (6), 2513-2519.
- ¹²⁴ McGrother, S. C.; Williamson, D. C.; Jackson, G., A re-examination of the phase diagram of hard spherocylinders. *Journal of Chemical Physics* **1996**, 104, (17), 6755-6771.
- ¹²⁵ Frenkel, D.; Lekkerkerker, H. N. W.; Stroobants, A., Thermodynamic Stability of a Smectic Phase in a System of Hard-Rods. *Nature* **1988**, 332, (6167), 822-823.
- ¹²⁶ Frenkel, D., Structure Of Hard-Core Models For Liquid-Crystals. *Journal of Physical Chemistry* **1988**, 92, (11), 3280-3284.
- ¹²⁷ M.Mitov, Que-sais-je? Les cristaux liquides
- ¹²⁸ K.Yoshioka, H.Watanabe, Physical Principles and Techniques of Protein Chemistry, edited by S.J.Leach (Academic, New York, **1969**), Pt.A, p.335
- ¹²⁹ H.Benoit, Annales de Physique (Paris) **6**, 561 (1951)
- ¹³⁰ Kirkwood, J. G.; Shumaker, J. B., Forces Between Protein Molecules In Solution Arising From Fluctuations In Proton Charge And Configuration. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1952**, 38, (10), 863-871.
- ¹³¹ Tinoco, I., The Dynamic Electrical Birefringence Of Rigid Macromolecules. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, (17), 4486-4489.
- ¹³² Gupta, S.; Zhang, Q. L.; Emrick, T.; Russell, T. P., "Self-corralling" nanorods under an applied electric field. *Nano Letters* **2006**, 6, (9), 2066-2069.

Chapitre II :

Synthèse chimique de nanocristaux

www.theodorgray.com

Cd



Se



II-1 Synthèse de nanocristaux de forme contrôlée

L'objectif de ce chapitre est de décrire les propriétés optiques, morphologiques et structurales de trois types de nanocristaux de semi-conducteur synthétisés par voie chimique : les nanocristaux sphériques de CdSe, les nanocristaux allongés – nanorods – de CdSe avec quatre rapports de forme différents, et les nanocristaux cœur@coquille constitués d'un cœur sphérique de CdSe et d'une coquille allongée de CdS. Les nanorods seront référencés par le produit de leurs dimensions (diamètre x la longueur). Les protocoles de synthèse sont détaillés dans l'annexe à la fin du chapitre.

II-1.1 Dispositif expérimental et conditions de synthèse

Les synthèses décrites dans ce manuscrit appartiennent à la méthode dite de « l'injection à température élevée » (« *Hot injection technique* » en anglais). Cette voie de synthèse consiste en la complexation de l'oxyde de cadmium (CdO) par des ligands de type acide gras (ex. acide stéarique) ou acide alkylphosphonique (ex. acide dodecylphosphonique DDPA) à haute température, suivie par l'injection – plus ou moins rapide – du précurseur de sélénium (Se dissout dans la trioctylphosphine, TOPSe). Les composés utilisés au cours des synthèses sont illustrés en Figure II-1 ; le Tableau 1 récapitule les conditions de synthèse, notamment le solvant, les ligands, la température et les rapports des concentrations entre le Cd et le ligand, et entre les deux précurseurs.

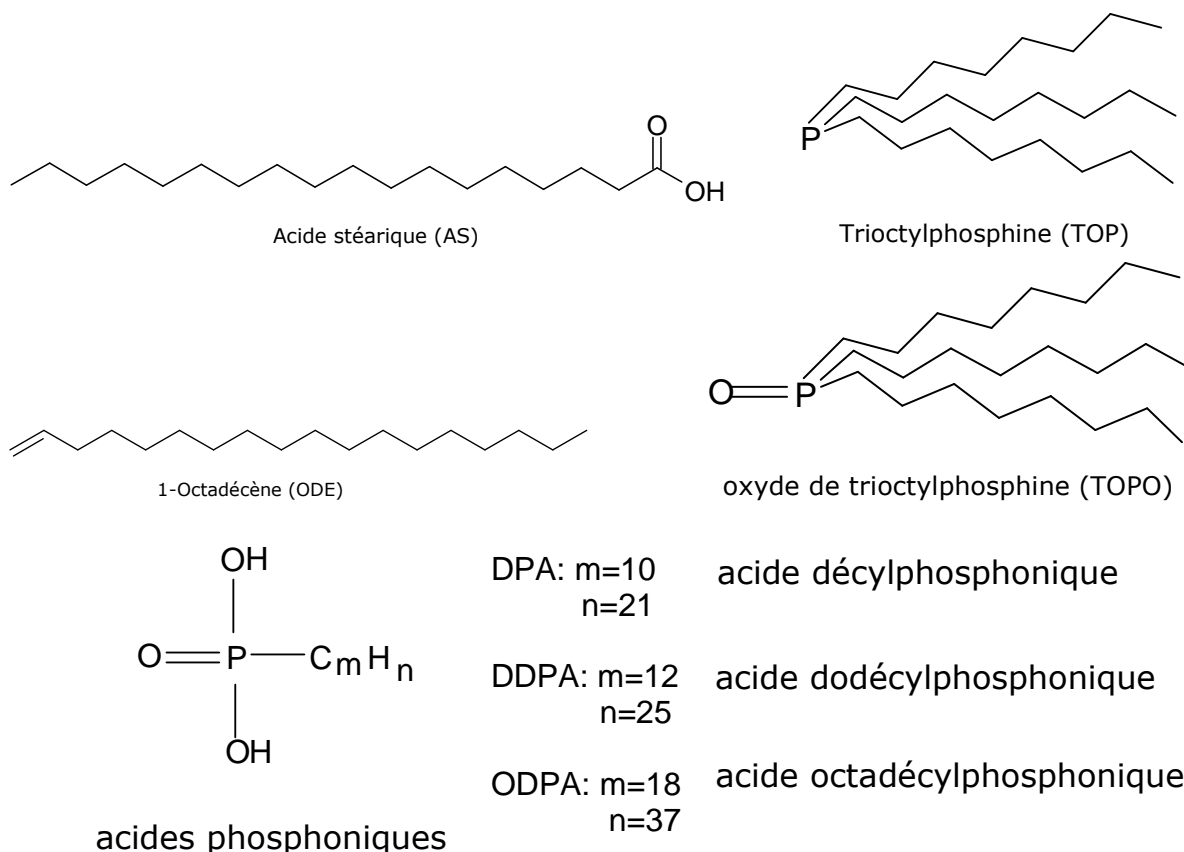
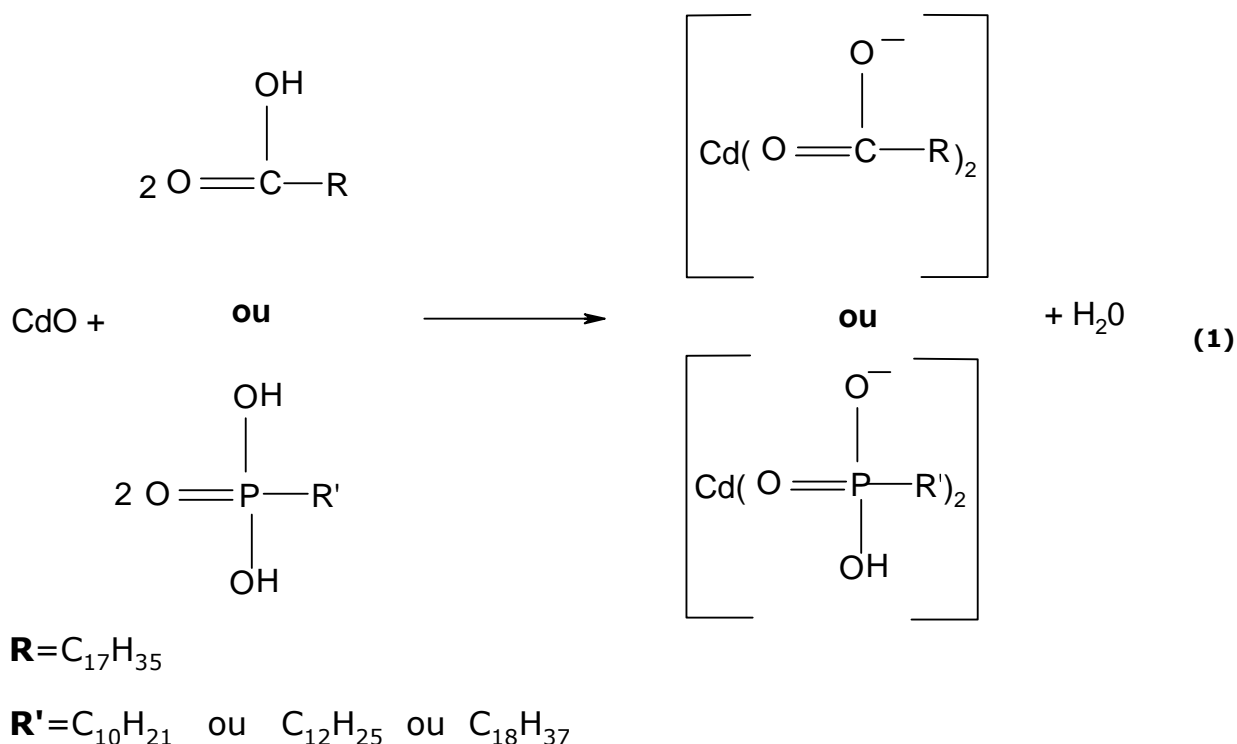


Figure II-1 : Ligands et solvants utilisés pour les synthèses.

Nom échantillon	sphériques	Rod 9x14	Rod 5,5x25	Rod 4x21	Rod 8x80
Rapport de Forme (AR)	$\Phi=4\text{nm}$ AR=1	$\Phi=8,9\text{nm}$ AR=1,62	$\Phi=5,5\text{nm}$ AR=4,5	$\Phi=3,8\text{nm}$ AR=5,5	$\Phi=7,6\text{nm}$ AR=10
solvant	ODE	TOPO	TOPO	TOPO	TOPO
Ligand	Acide stéarique	ODPA(n=18)	DDPA(n=12)	DDPA(n=12)	DPA(n=10)
[Cd]	0,4mmolL	1,5mmolL	1,5mmolL	0,8mmolL	0,5mmolL
[Cd]:[Se]	1:5	2:1	2:1	1:2	1:3,6
[Cd]:[ligand]	1:23	1:2	1:2	1:2,25	1:2,8
Température	250°C	320°C	320°C	260°C	255°C

Tableau 1: Conditions de synthèse des nanocristaux sphériques et des nanorods avec rapports de forme différents. L'octadécène est un solvant non-coordinant (il ne joue pas le rôle de ligand), tandis que le TOPO est à la fois le solvant et ligand dans la synthèse des nanorods. Le précurseur de Cd est l'oxyde de Cd (CdO) ; le précurseur de sélénium est le Se dissout dans la trioctylphosphine (TOP).



Toutes les synthèses ont été conduites à partir du dispositif représenté en Figure II- 2. Il est constitué d'un ballon tricol muni d'un réfrigérant et d'une sonde de température qui plonge dans le milieu. Le montage est connecté à une rampe à vide/argon par l'entrée supérieure du réfrigérant, ce qui permet de travailler sous atmosphère contrôlée. Le chauffage se fait à l'aide d'un bain de sels fondus qui est un mélange de $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{NaNO}_2$ (respectivement 50/43/7% en poids). Les réactifs (précurseur de Cd : CdO, solvant, ligand) sont introduits dans le ballon tricol et après avoir dégazé ce mélange de réaction sous vide primaire (10^{-2} mbar, ≈ 15 min), il est mis sous argon et porté à la température à laquelle le cadmium est complexé par le ligand (en général $T > 200^\circ\text{C}$), selon la réaction (1). Lorsque le milieu passe de rougeâtre (couleur de la poudre de CdO) à incolore - ce qui signale la complexation accomplie - on injecte rapidement le précurseur de sélénium (TOPSe) dans le milieu réactionnel, ce qui génère une

sursaturation, et provoque la nucléation. Du fait de cette injection, la température diminue de quelques dizaines de degrés, avant de remonter à sa valeur initiale. Cela assure, avec la diminution simultanée de la sursaturation, une courte période de nucléation. Les germes croissent à cette température de manière homogène par consommation des précurseurs restants en solution, puis le bain chauffant est enlevé afin d'arrêter la réaction. La cinétique de croissance des nanocristaux est suivie par prélèvement d'échantillons du milieu réactionnel à différents temps de réaction. Après avoir refroidi le milieu réactionnel, les nanocristaux peuvent être extraits à l'aide d'un solvant polaire (notamment le méthanol), car il favorise les interactions attractives, et donc la précipitation, des nanocristaux. Ils peuvent être solubilisés dans des solvants organiques tels que le toluène et le chloroforme. Cette phase de lavage peut être répétée une ou deux fois, afin d'éliminer les réactifs en excès.

L'évolution des propriétés optiques est observée grâce aux spectres d'absorption UV-vis et de photoluminescence (PL). Il existe des relations empiriques corrélant le maximum d'absorption UV-vis du pic excitonique avec la taille des nanocristaux ^[133] ou la largeur à mi-hauteur de la raie de fluorescence avec la distribution en taille ^[134]. Les échantillons sont analysés en solution dans le toluène ou le chloroforme, dilués à des concentrations appropriées pour les mesures spectroscopiques.

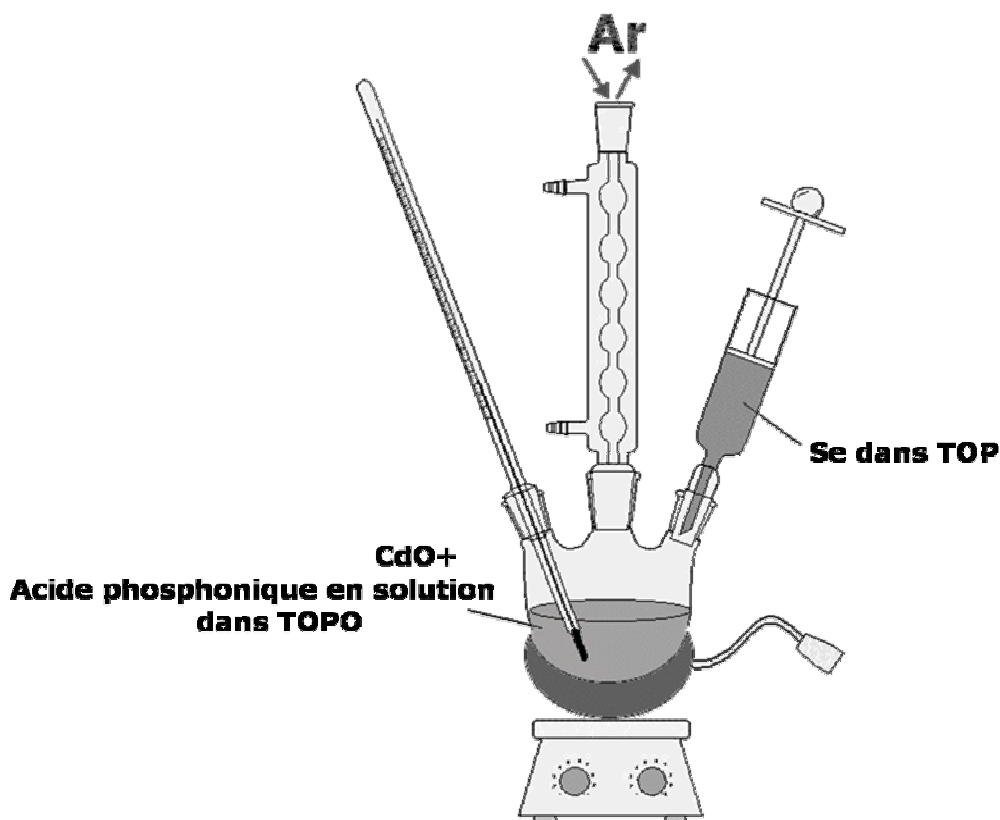


Figure II- 2: Montage utilisé pour la synthèse des nanocristaux.

II-1.2 Synthèse des nanocristaux sphériques de CdSe

La synthèse des nanocristaux de CdSe sphériques est détaillée dans l'annexe à la fin du Chapitre (page 73). L'évolution des propriétés optiques des nanocristaux au cours de la croissance est présentée en Figure II-3. Il est constaté un déplacement vers le rouge - comme attendu - du pic excitonique et du pic d'émission au fur et mesure que la taille des nanocristaux augmente, jusqu'à atteindre une taille limite. Le pic excitonique est bien défini, avec apparition des niveaux à plus haute énergie (482nm et 550nm), ce qui reflète une faible dispersion en taille. Le pic de fluorescence est étroit, et avec une largeur à mi-hauteur (en anglais *Full Width at Half Maximum* ou FWHM) inférieure à 30 nm (FWHM = 22 nm). Pour ces nanocristaux sphériques de CdSe, le RQ est égal à 30%.

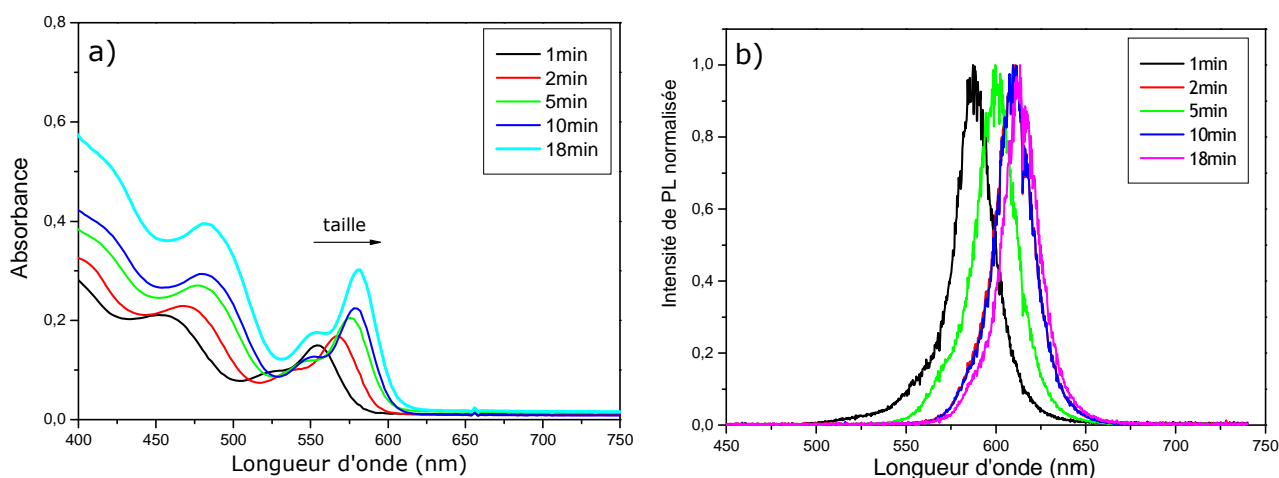


Figure II-3: Suivi de la croissance des nanocristaux sphériques de CdSe par spectroscopie d'absorption UV-visible (gauche) et de photoluminescence (droite) des prélèvements effectués au cours de la synthèse.

Les spectres d'absorption et d'émission permettent d'estimer la taille et la poly dispersion d'un échantillon par voie *indirecte* ; la Microscopie Electronique à Transmission (MET) permet de déterminer ces caractéristiques *directement* et surtout elle consent d'identifier la forme des nanocristaux (Figure II-4). L'analyse statistique de l'échantillon est illustrée en Figure II-5a. La microscopie électronique en transmission peut être aussi utilisée pour vérifier la structure cristalline des nanocristaux individuels et déterminer les distances inter réticulaires. Toutefois une autre méthode qui donne accès à la structure cristalline d'un ensemble de nanocristaux est la diffraction des rayons X (DRX). La Figure II-5b illustre le diffractogramme des nanocristaux sphériques de CdSe, cristallisés selon la structure wurtzite.

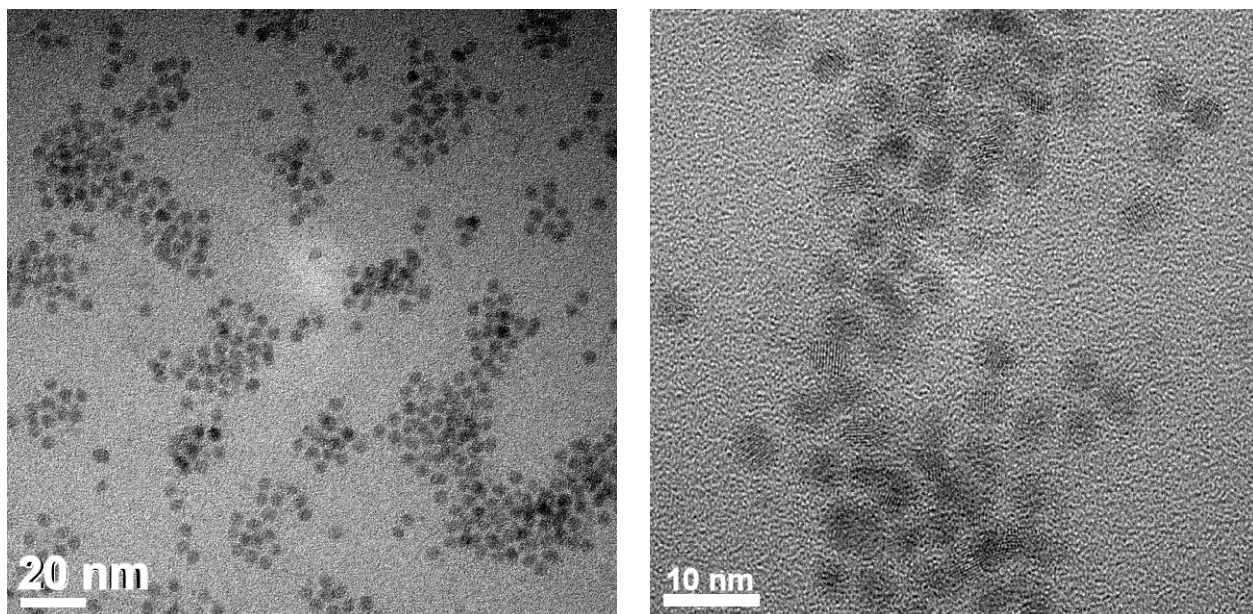


Figure II-4 : Clichés MET de nanocristaux sphériques de CdSe de $\phi = 4\text{ nm}$ à différents grossissements. Sur l'image de droite on distingue les plans atomiques des cristaux.

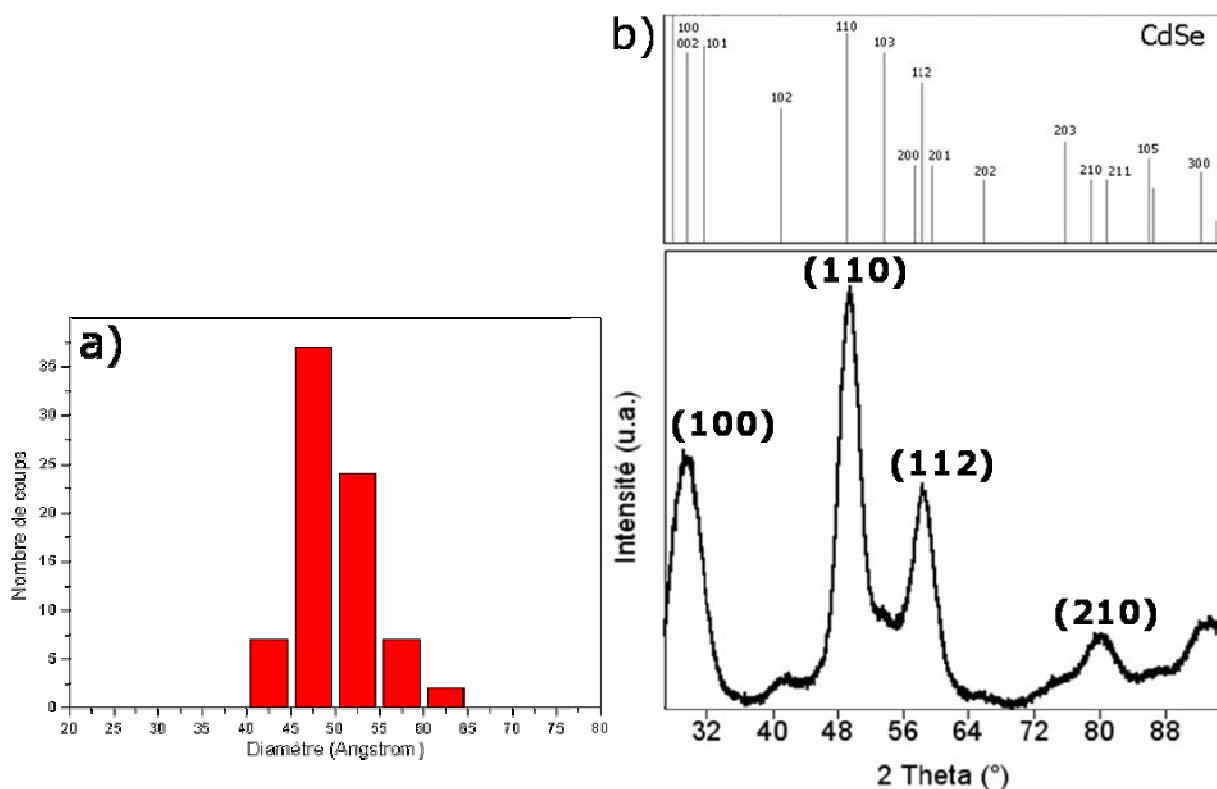


Figure II-5: a) Analyse statistique des nanocristaux sphériques de CdSe [$4,9 \pm 0,7\text{ nm}$]. b) Diffractogramme des rayons X (RX) sur poudre des NCs sphériques de CdSe de 4 nm de diamètre. Le spectre de diffraction de l'échantillon est comparé avec les positions des pics de la structure wurtzite de CdSe (fichier JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* : 8-0459).

II-1.3 Synthèse et caractérisation de nanocristaux de CdSe sous forme de bâtonnets

La synthèse des **nanorods 9x14nm** est basée sur un *protocole en deux étapes* mis au point par Peng et ses collaborateurs ^[81], qui prévoit – dans un premier temps – la préparation d'un complexe entre le cadmium et un acide alkylphosphonique. Dans ce cas l'acide est l'ODPA, l'acide octadécylphosphonique. Une fois le produit solide récupéré, il est laissé vieillir pendant 24h à l'air et réutilisé dans la synthèse des nanorods. Les spectres d'absorption (Figure II-6a) ont été enregistrés à plusieurs moments au cours de la synthèse, et ils montrent un décalage assez important vers le rouge de 590 nm après 1min, à 670 nm après 10 minutes de réaction. Le pic excitonique est moins bien défini que pour les nanocristaux sphériques, ce qui indique une dispersion en taille plus large. L'observation au MET (Figure II-7) et l'analyse statistique suivante (Figure II-8) expliquent en partie la faible structuration de ces spectres : puisque les nanorods présentent un diamètre et une longueur comparables, les deux dimensions – similaires – contribuent au confinement quantique et donc à l'élargissement du pic excitonique. Le spectre d'émission est montré en Figure II-6b, et le rendement quantique de fluorescence est inférieur à 1%. Cela est probablement dû aux états de surface qui piègent les porteurs de charge –électrons ou trous – photogénérés. L'origine de ces états de surface provient des liaisons pendantes des atomes qui constituent la surface des nanocristaux ^[135] et qui peuvent être éliminés par une passivation de la surface, par exemple en faisant croître une coquille d'un autre semi-conducteur à la surface des NCs ^[39].

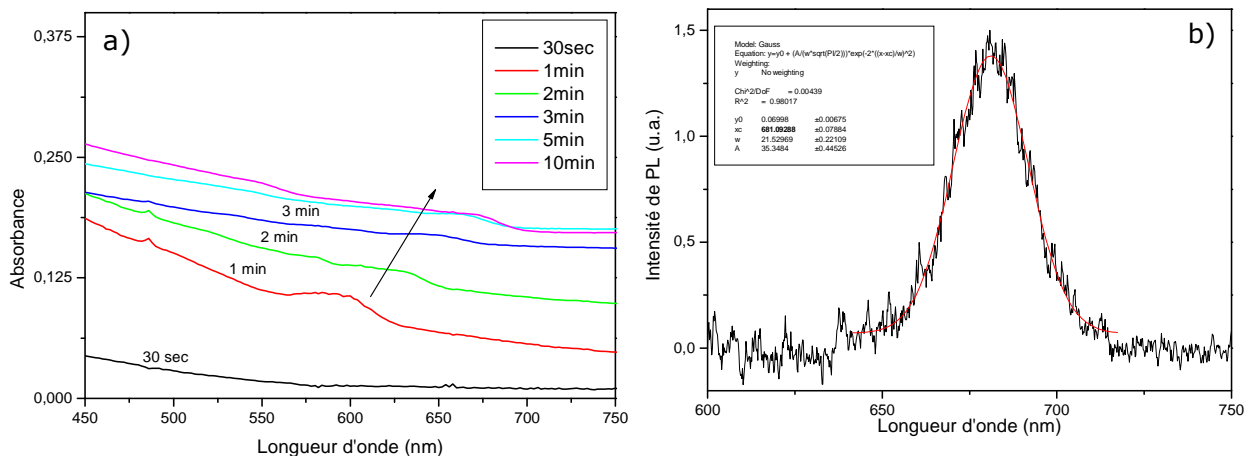


Figure II-6 : Spectres d'absorption UV-visible des prélèvements effectués au cours de la synthèse (a) et du pic de photoluminescence (b) des nanorods de CdSe 9x14nm.

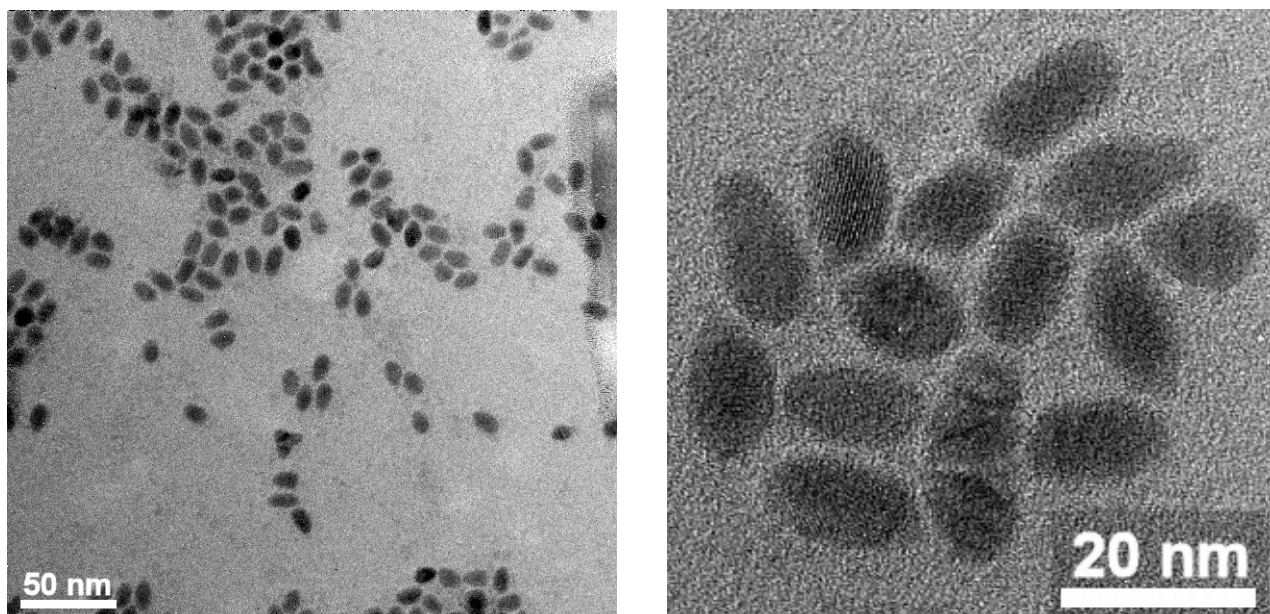


Figure II-7 : Clichés MET de nanorods 9x14nm à deux grossissements différents.

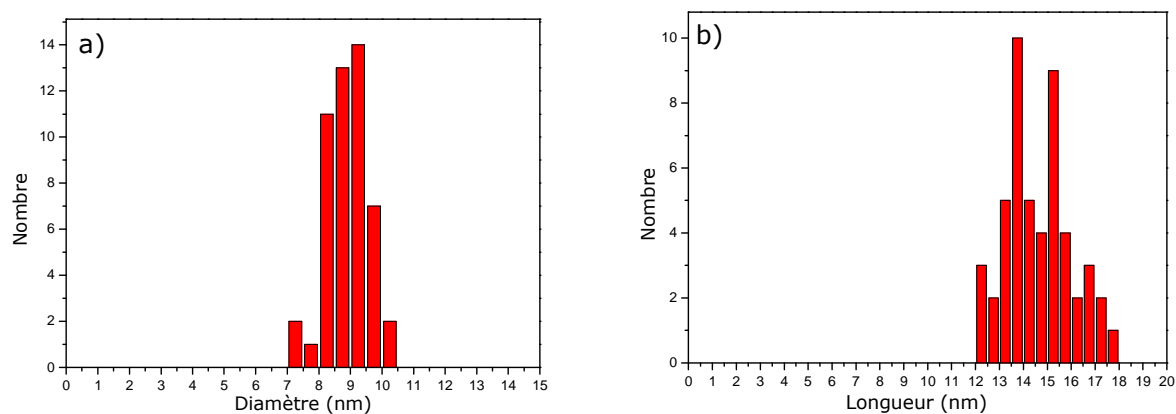


Figure II-8 : Analyse statistique des dimensions de nanorods : a) diamètre ϕ [$8,9 \pm 0,1$ nm] et b) longueur L [$14,4 \pm 0,3$ nm].

La synthèse des **nanorods 5,5x25nm** est basée sur un protocole identique à celui utilisé pour obtenir les nanorods 9x14nm, sauf pour l'acide alkylphosphonique employé. Un complexe entre le cadmium et l'acide dodecylphosphonique (DDPA) est préparé, il est laissé vieillir pendant 24h à l'air pour ensuite être réutilisé dans la synthèse des nanorods. L'évolution des spectres d'absorption et de photoluminescence au cours de la croissance est montrée en Figure II-9.

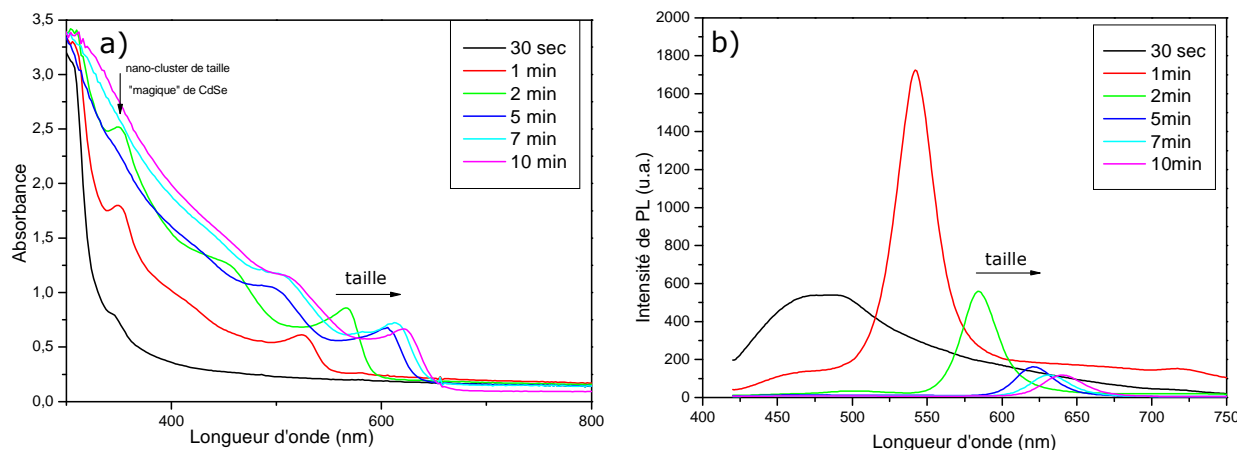


Figure II-9 : Spectres (a) d'absorption UV-visible et (b) de photoluminescence des prélèvements effectués au cours de la synthèse des nanorods de CdSe 5.5x25nm.

Au cours des premiers instants de la réaction, les spectres d'absorption évoluent beaucoup. Après un temps de réaction de 30sec, le pic excitonique n'existe pas, cependant on repère à 350nm un signal, qui est attribué à des clusters de CdSe dits «de taille magique » (*magic size nanocluster* en anglais), dont la taille est comprise entre 1-2nm. Typiquement ces clusters contiennent une seule cellule unitaire du cristal massif ^[136]. Ils possèdent aussi une structure géométrique définie (ex. dodécaèdre), qui contient un nombre exacte d'atomes pour exister. Cela rend cette configuration stable d'un point de vue thermodynamique. Cette stabilité explique l'apparition du signal à des longueurs d'onde fixes. Le pic à 350nm peut être attribué à des clusters de CdSe qui contiennent 17atomes de Cd (Cd17) ^[136]. Le pic excitonique à 525nm, très bien défini, apparaît après seulement 1min de réaction, et il se décale vers le rouge de 42nm entre les prélèvements enregistrés après 1min et 2min. On remarque aussi la coexistence avec le pic attribué aux clusters de taille magique pendant les deux premières minutes. Ce pic disparaît des spectres enregistrés après 5min de réaction. L'apparition des pics à plus haute énergie dénote que l'échantillon est assez monodisperse. Pour ce qui concerne les spectres de photoluminescence, la bande très large enregistrée aux plus grandes longueurs d'onde après 30sec correspond à l'émission des défauts sur la surface des clusters de CdSe. Ce signal se rétrécit pendant les premiers stades de la croissance, ce qui reflète une dispersion étroite en taille. La largeur à mi-hauteur du pic d'émission reste stable (28nm) pendant toute la croissance, toutefois l'intensité de PL diminue. Ce comportement est attribué au fait que avec la croissance selon l'axe *c* du nanorod, les porteurs de charge sont libres de migrer suivant la longueur et la probabilité de recombinaison radiative diminue (cf. Chapitre I.3-5a).

En observant les clichés MET (Figure II-10) à deux grossissements différents, on remarque que les nanorods s'organisent spontanément sur le substrat selon un ordre nématique, car ils ont la tendance à s'aligner l'un à côté de l'autre. L'étude statistique (Figure II-11) conduite à partir d'images MET confirme la faible dispersion en taille du diamètre et de la longueur, l'échantillon est donc assez monodisperse.

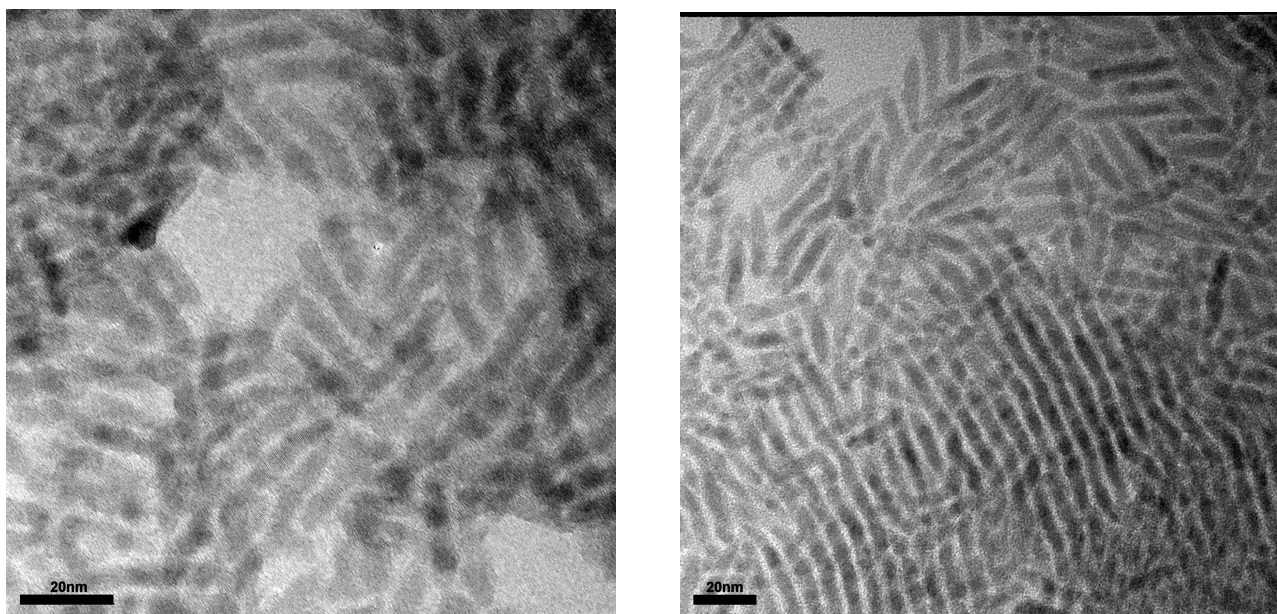


Figure II-10: Clichés MET de nanorods 5,5x25nm à deux grossissements différents.

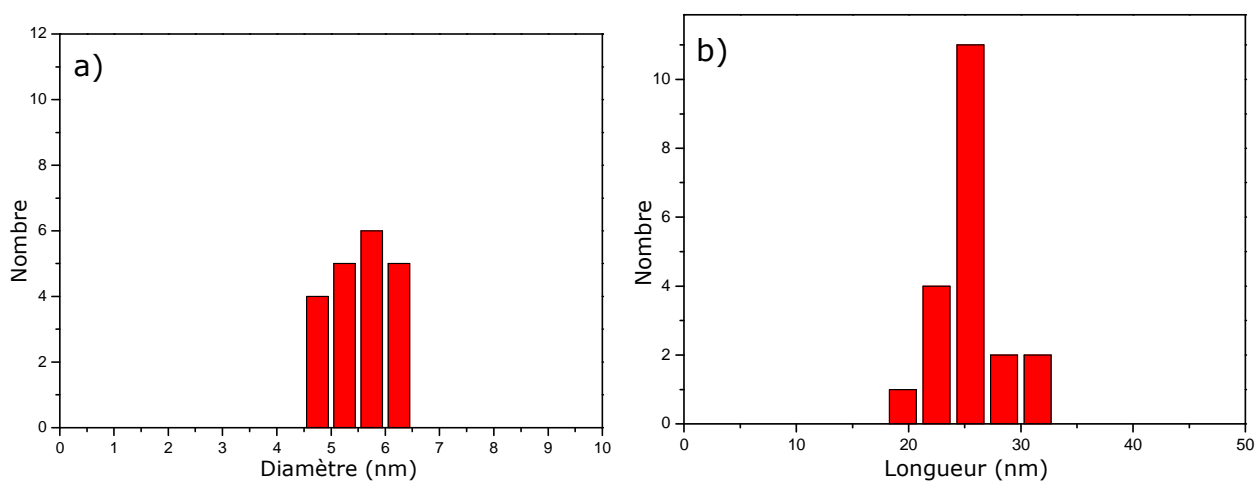


Figure II-11: Analyse statistique des dimensions de nanorods : a) diamètre ϕ [$5,5 \pm 0,5$ nm] et b) longueur L [$24,9 \pm 0,4$ nm].

La synthèse des **nanorods 4x21nm** est un *protocole en une seule étape*, basé sur l'injection *rapide* du précurseur de sélénium dans un milieu qui ne contient pas un complexe Cd-acide phosphonique préalablement préparé et laissé vieillir.

Les spectres d'absorption à plusieurs temps de réaction sont montrés en Figure II-12a. On remarque la qualité du pic excitonique - qui se décale vers le rouge (entre 525nm et 592nm) pendant la croissance - et l'apparition des niveaux à plus haute énergie à partir de la deuxième minute, ce qui reflète une faible dispersion en taille. Cette observation est confirmée par la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic d'émission (Figure II-12b), et par l'observation au microscope électronique en transmission (Figure II-13). Les études statistiques suivantes sont montrées en Figure II-14.

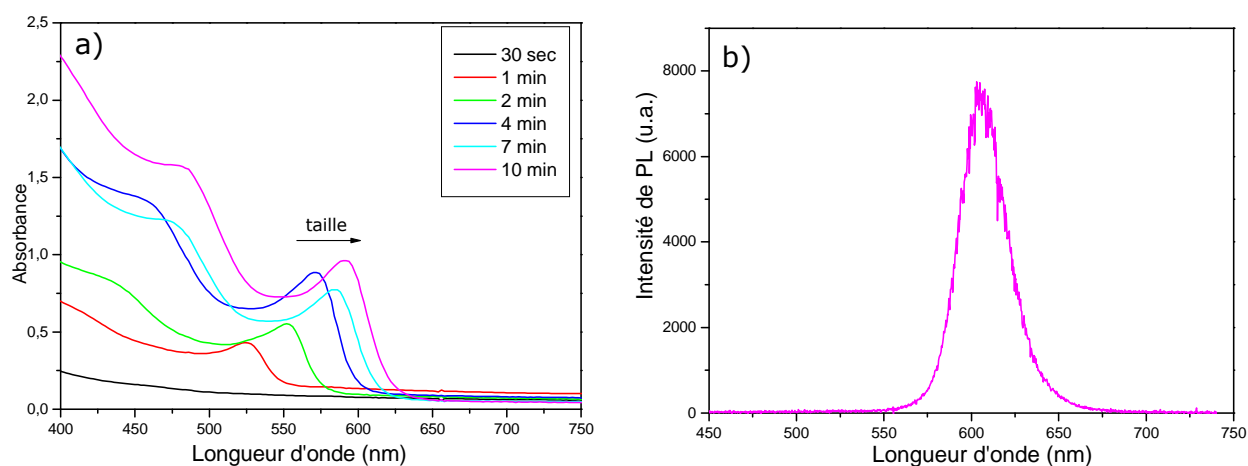


Figure II-12 : Spectres d'absorption UV-visible de prélèvements effectués au cours de la synthèse (a) et du pic de photoluminescence (b) des nanorods de CdSe 4x21nm.

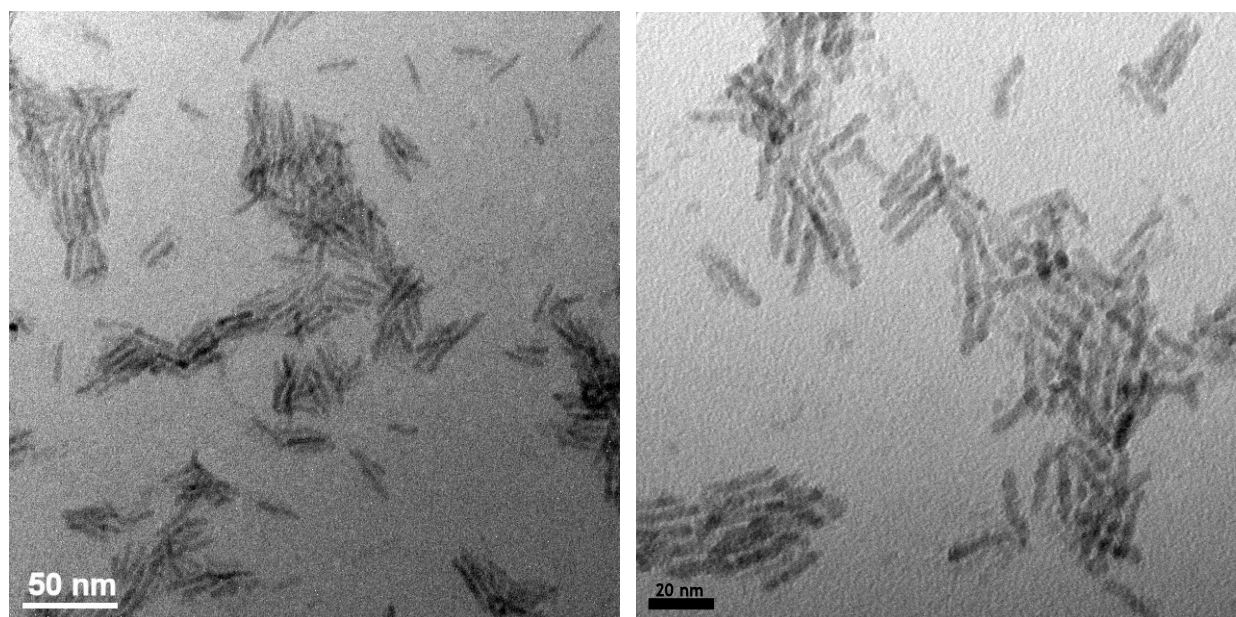


Figure II-13 : Images MET de nanorods 4x21nm à deux grossissements différents.

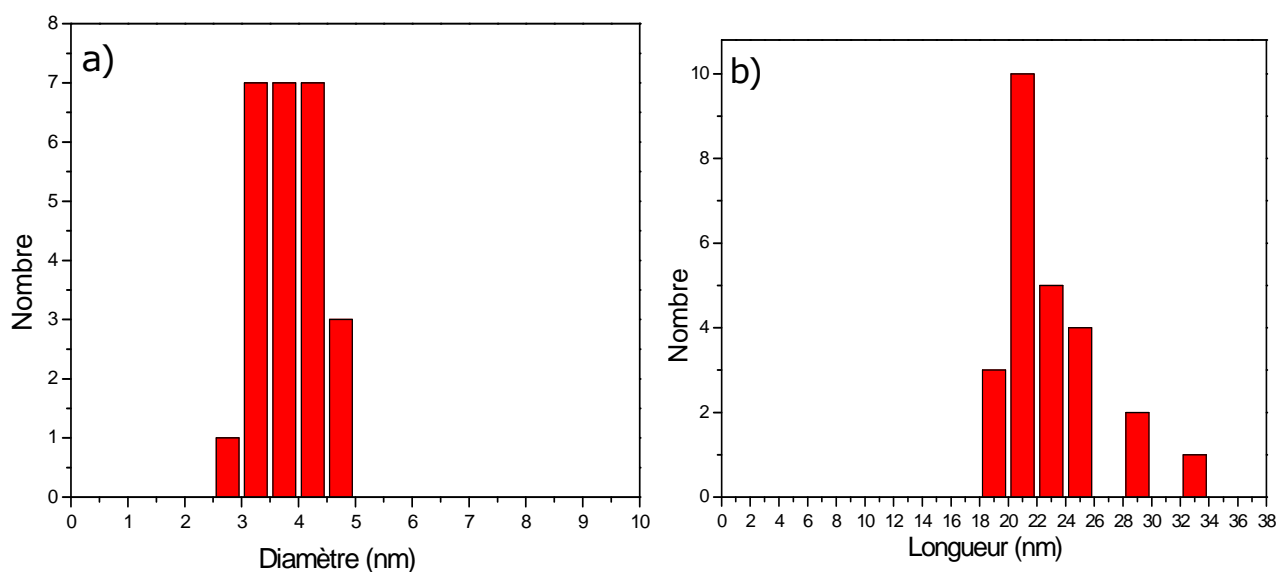


Figure II-14 : Analyse statistique des dimensions de nanorods : a) diamètre ϕ [$3,8 \pm 0,7$] et b) longueur L [$21 \pm 0,3$].

L'étude de la structure cristallographique des nanorods de CdSe 4x21nm par diffraction des rayons X (Figure II-15) démontre qu'ils cristallisent selon la structure wurtzite. Le diffractogramme a été traité avec un logiciel commercial (PeakFitTM v4) pour déterminer la largeur à mi-hauteur de chaque pic de diffraction, qui donne une information sur la taille des cristallites à partir de la formule de Scherrer ^[137] :

$$t = \frac{k\lambda}{FWHM * \cos \theta}$$

Si t est la taille du cristallite (Angstrom) ; λ la longueur d'onde du Cobalt (1,788965 Å) ; FWHM est la largeur à mi-hauteur du pic exprimée en 2Theta (°), il faut corriger cette largeur par un facteur K (on considère sa valeur égale à 0.89). La position en 2Theta d'un pic est imposée par la structure cristallographique, elle est fonction du paramètre de maille. La largeur à mi-hauteur du pic (002) est beaucoup plus petite que la largeur à mi-hauteur du pic (100), ce qui indique que le nanocristal est allongé selon l'axe c . En même temps le pic (002) est superposé au pic (100), ce qui rend très difficile la déconvolution, et de ce fait, la détermination quantitative de la taille des cristallites avec la formule de Scherrer.

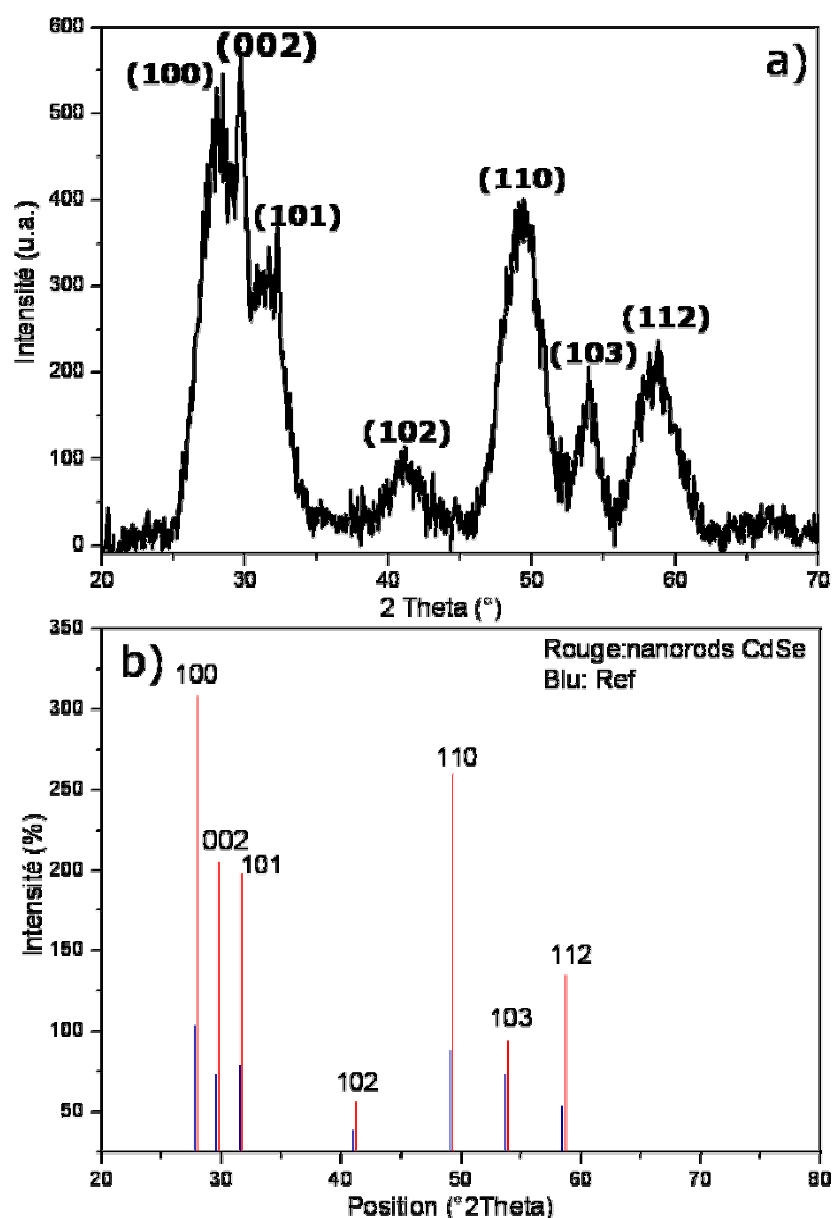


Figure II-15 : (a) Diffractogramme des rayons X (DRX) des nanorods de CdSe 4x21nm (b) Positions et intensités des pics des nanorods de CdSe, comparés avec la structure wurtzite de CdSe (fichier JCPDS:8-0459).

La synthèse de **nanorods 8x80nm** est à nouveau un *protocole en une seule étape*, mais il est basé sur des *injections multiples et lentes* du précurseur de sélénium dans le milieu réactionnel, nécessaires pour garantir un apport constant de précurseurs et favoriser la croissance anisotrope, dans le but d'augmenter le facteur de forme. Les propriétés optiques de l'échantillon à la fin de la réaction sont présentées en Figure II-16. Le pic excitonique à 612 nm est relativement bien défini, et l'apparition d'un épaulement à plus haute énergie reflète une faible dispersion en taille. La Figure II-17 montre des images MET de cet échantillon, tandis que la Figure II-18 représente les histogrammes relatifs à la distribution des diamètres et des longueurs.

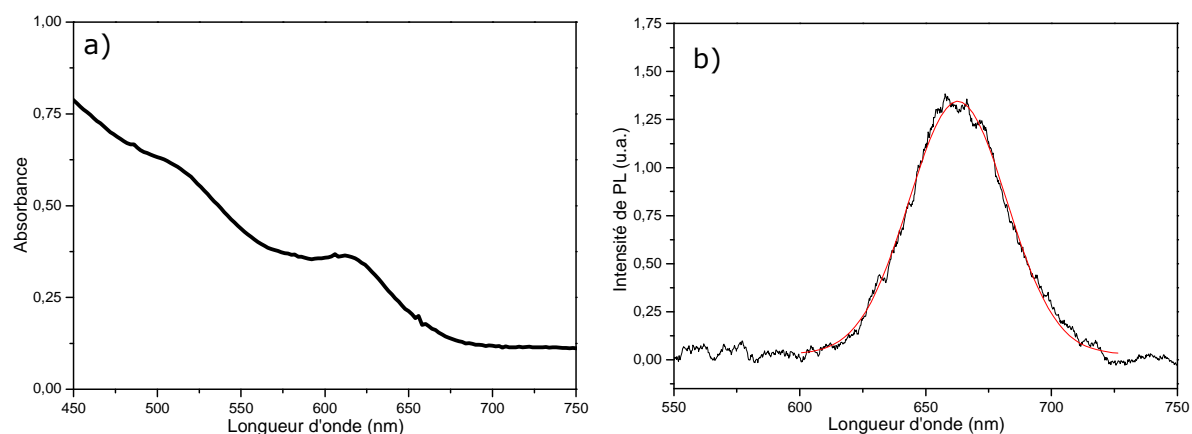


Figure II-16 : a) Spectre d'absorption UV-visible et b) Spectre de photoluminescence des nanorods de CdSe 8x80nm ($\lambda_{exc} = 400\text{nm}$).

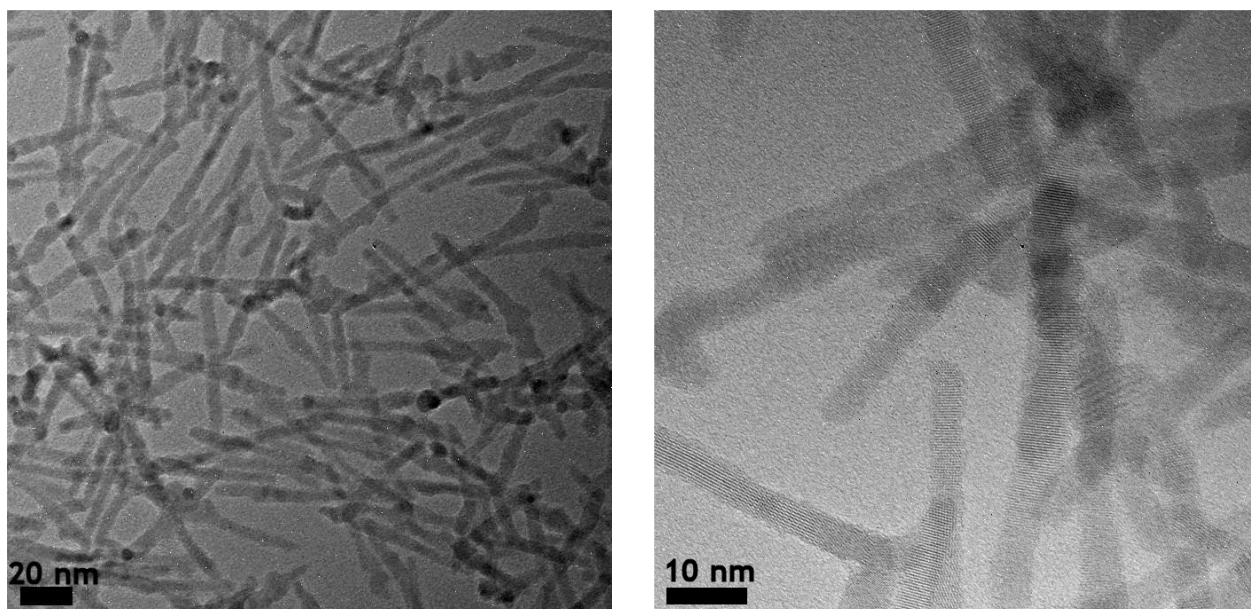


Figure II-17 : Clichés MET de nanorods 8x80 nm à deux grossissements différents.

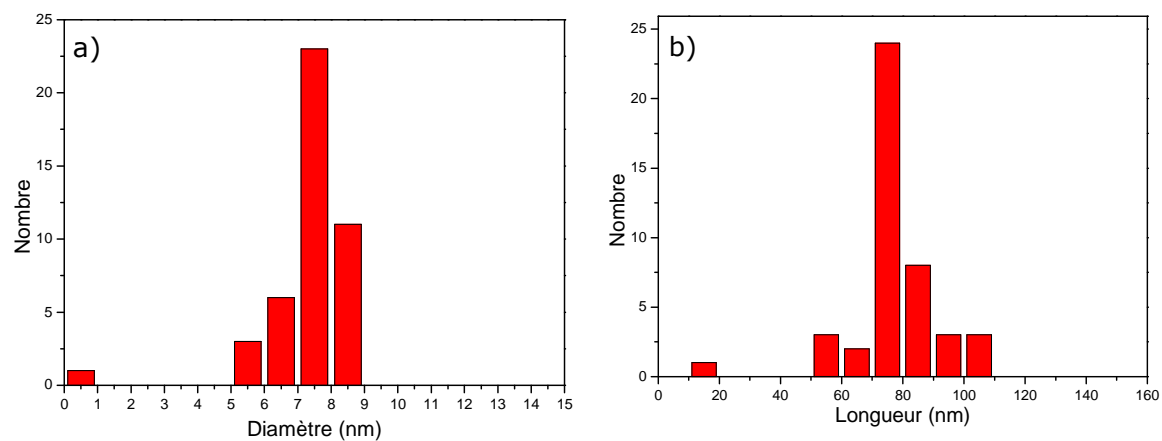


Figure II-18: Analyse statistique des dimensions de nanorods : a) diamètre ϕ [$7,6 \pm 0,4$ nm] et b) longueur L [$77,4 \pm 1,4$ nm].

Le Tableau 2 résume les propriétés optiques des nanorods de CdSe synthétisés, qui présentent quatre facteurs de forme différents: 9x14nm, 5,5x25, 4x21nm et 8x80nm.

Tous les nanorods ont un rayon $r < 5.6$ nm (rayon de Bohr de l'exciton dans un cristal massif) et de ce fait ils sont dans un régime de « fort confinement » (cf. Chap.I.1). Comme on le constate dans la Figure II-19, nos NRs suivent très bien l'ajustement polynomial de la largeur de bande interdite en fonction du diamètre et de la longueur des nanorods, proposé par Li ^[93] (cf. Chapitre I-3.5a). La position de la largeur de bande interdite est donc principalement influencée par la longueur.

Nom échantillon	Rod 9x14	Rod 5,5x25	Rod 4x21	Rod 8x80
	$\Phi=8,9$nm AR=1,62	$\Phi=5,5$nm AR=4,5	$\Phi=3,8$nm AR=5,5	$\Phi=7,6$nm AR=10
Pic excitonique	670nm	622nm	592nm	612nm
Pic PL	681nm (1,82eV)	641nm (1,93eV)	607nm (2,04eV)	663nm (1,87eV)
Largeur de bande (FWHM)	22nm	28nm	28nm	34nm
Stokes shift	11nm (30meV)	19nm (60meV)	15nm (50meV)	51nm(160meV)
Rendement quantique (R.Q.)	1%	5%	5%	1%

Tableau 2: Caractéristiques optiques des nanorods de CdSe.

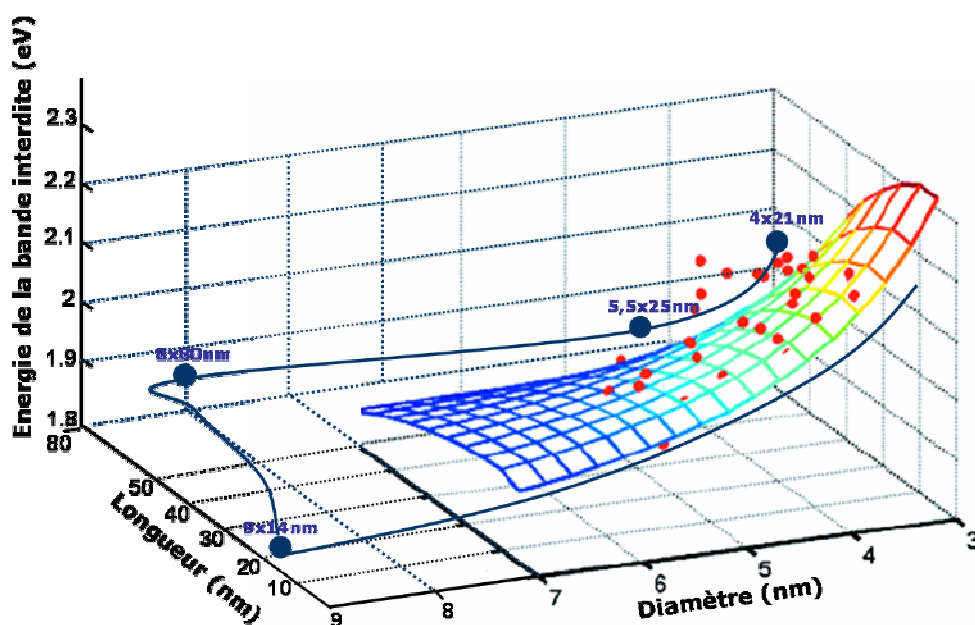


Figure II-19: Energie de la bande interdite des quatre tailles de nanorods de CdSe synthétisés en fonction du diamètre (Φ) de la longueur (L). L'image est superposée à celle illustrée dans le Chapitre I-3.5a.

II-1.4 Synthèse de nanocristaux de cœur CdSe sphérique et de coquille CdS allongée

La synthèse des nanorods de cœur sphérique en CdSe et de coquille allongée en CdS est un protocole en deux étapes qui prévoit dans un premier temps la synthèse du cœur sphérique de CdSe, qui va constituer le germe de croissance de la coquille. La deuxième étape consiste en l'injection rapide d'une solution contenant ces cœurs de CdSe et le précurseur de soufre dans une solution contenant le précurseur de Cd à haute température. En observant les spectres d'absorption et de PL en Figure II-20 on remarque un décalage important vers les plus grandes longueurs d'onde du pic excitonique (de 520nm à 593nm) et du pic d'émission (de 548nm à 606 nm) du système cœur/coquille par rapport aux cristaux cœur. Le décalage du pic excitonique vers le rouge trouve son origine dans l'existence d'un champ interne, appelé polarisation piézoélectrique (cf. Chapitre I-3.5b), qui modifie la forme des bords de bande, en réduisant le gap entre bande de valence et de conduction. Par conséquent l'énergie correspondante au pic excitonique est plus faible, et le signal apparaît donc à des longueurs d'onde plus élevées. L'augmentation de l'absorption à plus grande énergie/ plus basses longueurs d'onde (en dessous de 500 nm) peut être attribuée au CdS.

La largeur à mi-hauteur du spectre de photoluminescence du système cœur@coquille reste étroite (29nm), ce qui indique une faible dispersion en diamètre et en longueur. La passivation de la surface du coeur par une coquille à plus grande largeur de bande interdite augmente le rendement quantique de fluorescence de manière similaire à ce qui a été observé pour les particules sphériques cœur/coquille CdSe/CdS^[51]. Les analyses MET (Figure II-21) confirment la présence du cœur de CdSe ayant un plus grand contraste à l'extrémité du nanorod de CdS, car le sélénium a un numéro atomique plus élevé que le soufre. Ce résultat est consistant avec l'hypothèse d'une croissance rapide selon l'axe *c* du nanorod^[111]. Les nanorods de CdSe@CdS ont un diamètre de 5 nm, et une longueur de 50 nm.

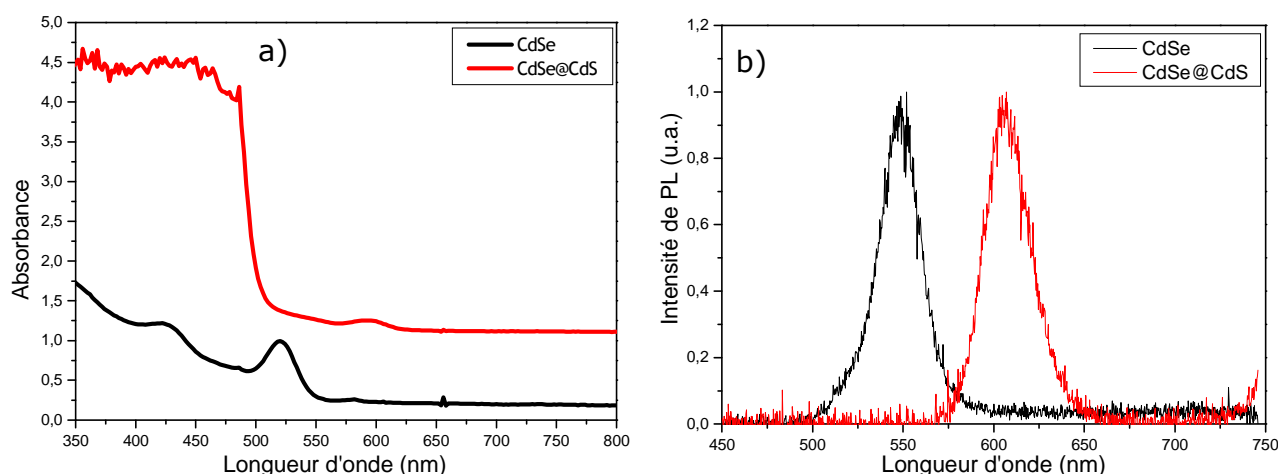


Figure II-20: a) Spectres d'absorption UV-visible ; b) Spectres de photoluminescence des germes de CdSe de départ (3,2 nm en diamètre), et du système cœur@coquille CdSe@CdS 5nmx50nm. ($\lambda_{\text{exc}} = 400\text{nm}$).

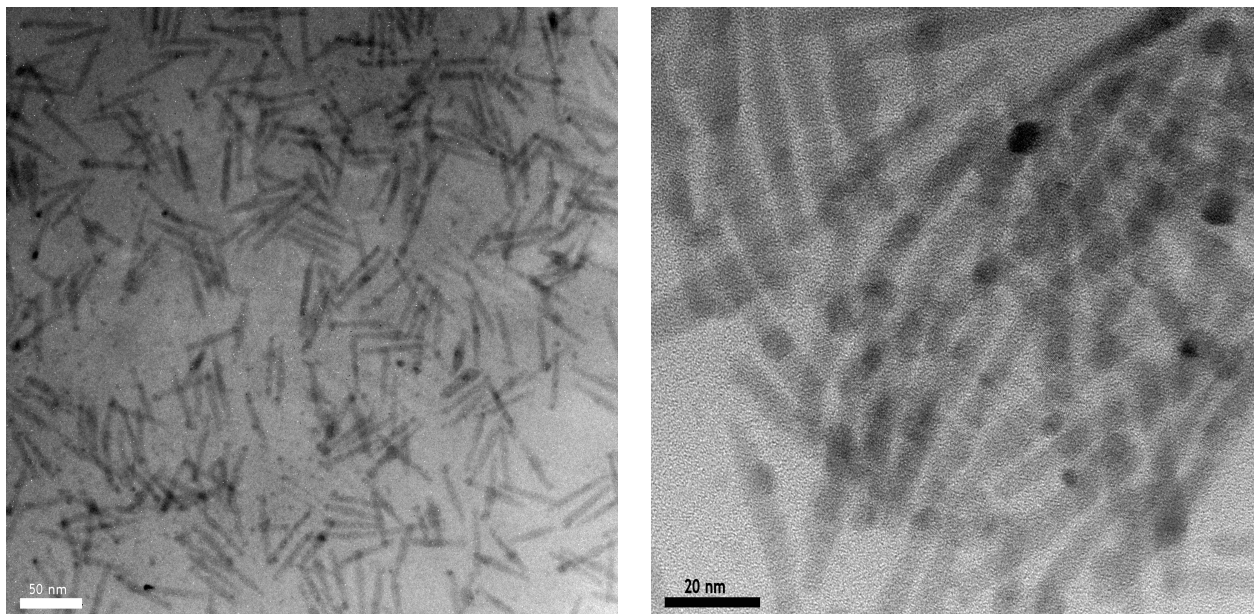


Figure II-21: Clichés MET des nanorods de CdSe@CdS à différents grossissements. On remarque une région plus contrastée vers l'extrémité du nanorod de CdS, qui est attribuée au cœur de CdSe.

La diffraction des rayons X sur poudres (Figure II-22) montre que l'échantillon possède une structure wurtzite. Toutefois le système évolue de la pure phase hexagonale du CdSe à un système dominé par la phase hexagonale du CdS. L'intensité du pic (002) augmente en passant du CdSe au CdSe@CdS, tandis que la largeur à mi-hauteur se rétrécit (elle mesure $\sim 0,6^\circ$ pour les NRs de CdSe et $0,3194^\circ$ pour les NRs CdSe@CdS). Ces deux observations confirment que le nanocristal possède une coquille en CdS qui est allongée selon l'axe c . La qualité du diffractogramme permet d'appliquer la formule de Scherrer pour déterminer la taille des cristallites. Ils mesurent 5,8nm selon l'axe $a=b$, tandis que ce calcul donne 50nm pour l'axe c , ce qui est en accord avec les observations MET.

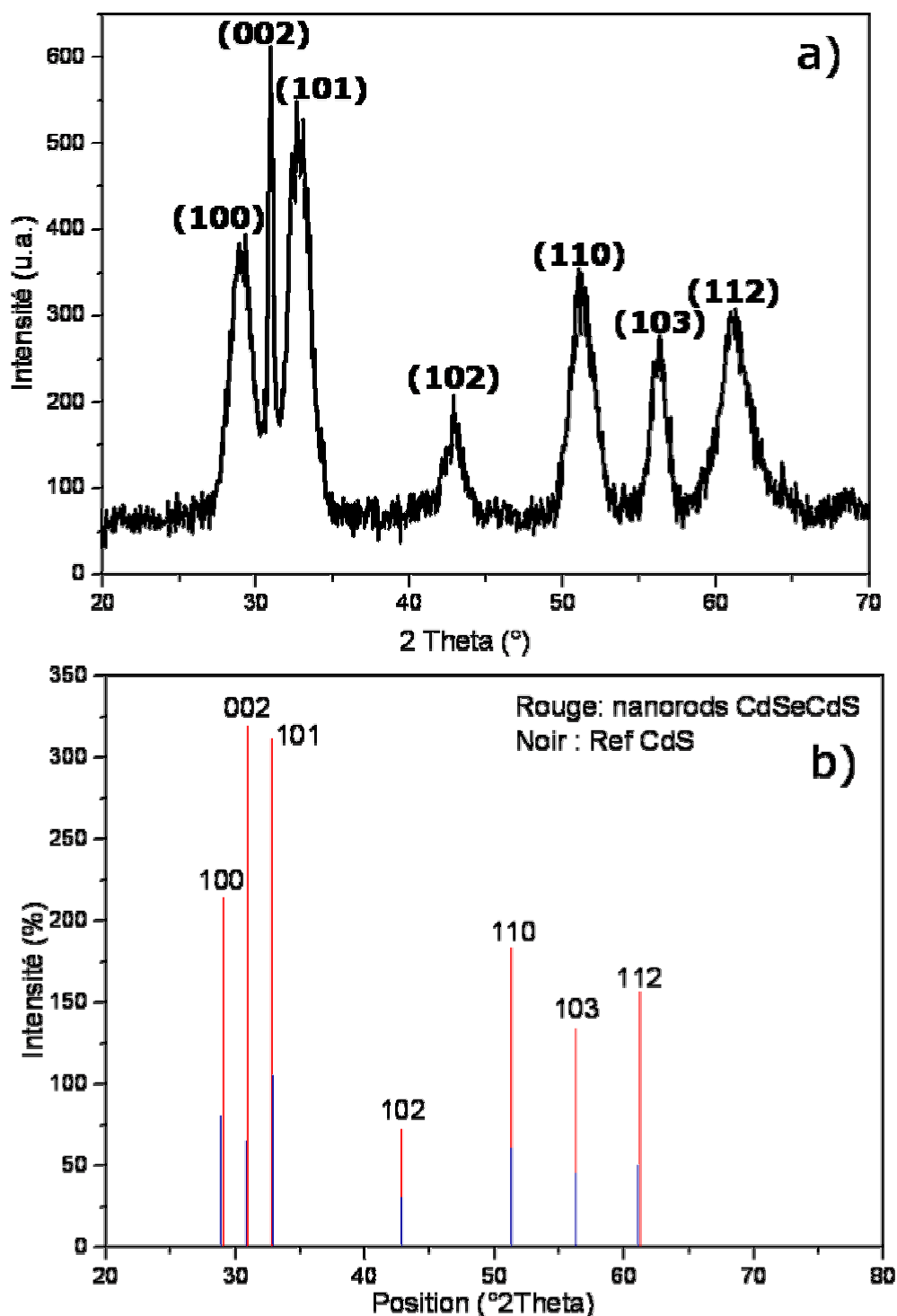


Figure II-22: a) Diffractogramme rayons X des nanorods de CdSe@CdS. Le spectre de diffraction de l'échantillon est comparé avec b) les positions des pics de la structure würtzite de CdS (fichier JCPDS: 6-0314).

II-2 Discussion : synthèse des nano-(hétéro)structures allongées

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la caractérisation spectroscopique, morphologique et structurale des nanocristaux allongés de CdSe et de type cœur/coquille CdSe@CdS, ayant le cœur sphérique et la coquille allongée.

On observe que lorsque les nanorods de CdSe sont synthétisés à partir d'un complexe Cd-acide phosphoniques à longue chaîne (l'acide octadecylphosphonique a une chaîne de 18 atomes de carbone), l'anisotropie finale n'est pas aussi marquante et les nanorods présentent un rapport de forme de 1,6. Cela peut être expliqué par le fait que les complexes entre le cadmium et les acides à longue chaîne ($C > 12$) sont bien plus stables^[138] que les complexes entre le cadmium et les acides à courte chaîne ($C < 12$) ; cette stabilité est responsable d'une formation plus lente des monomères dans le milieu réactionnel. Une lente formation de monomères coïncide avec une faible concentration de germes, suite à la réaction avec le Se. Puisque une concentration élevée de monomères favorise la croissance anisotrope, selon le modèle de croissance contrôlée par la diffusion (cf. Chapitre I-2.2), on s'attend à l'opposé que les ligands à chaîne plus courte encouragent une croissance anisotrope^[64]. L'utilité d'employer des acides phosphoniques à longue chaîne comme les tetradecyl- ou les octadecyl- est qu'ils réduisent les fautes d'empilement, des défauts cristallins en deux dimensions qui peuvent apparaître au cours de la synthèse. Malgré cet avantage, les complexes coordonnés par des molécules à longues chaînes résultent moins mobiles et réactifs que les complexes coordonnés par des molécules à courtes chaînes, à cause de leur empêchement stérique. Cela implique une diminution de la vitesse de diffusion et par conséquent une diminution globale de la vitesse de croissance^[139] et du degré d'anisotropie. En effet, lorsqu'on synthétise des nanorods de CdSe à partir d'un complexe Cd-acide phosphoniques à chaîne plus courte (l'acide dodecylphosphonique à une chaîne de 12 atomes de carbone), le rapport de forme passe de 1,6 à 4,5. Ce résultat confirme l'hypothèse que la mobilité des complexes et l'apport de monomères dans le milieu réactionnel ont une influence sur la vitesse de croissance de la réaction.

La synthèse des nanorods de CdSe en présence de DDPA ($C=12$) conduit à la formation de bâtonnets ayant un rapport de forme de $\approx 4,5$ ou $\approx 5,5$, selon les conditions expérimentales et le type de protocole employé. Dans un cas on forme un complexe, tandis que dans l'autre cas le Cd et l'acide alkylphosphonique sont mélangés et fait réagir au cours de la même réaction. Quelque soit le protocole utilisé, lorsqu'on emploie le DDPA, la concentration de monomères en solution, ainsi que leur réactivité et la vitesse de diffusion sont plus grandes, et donc la croissance anisotrope est favorisée car on est dans les conditions du régime cinétique. Le rapport de forme le plus élevé, ~ 10 , est obtenu lorsque la synthèse est conduite en présence d'un acide phosphonique ayant une chaîne d'atomes encore plus courte (l'acide decylphosphonique à une chaîne de 10 atomes de carbone) et lorsque il y a l'injection lente – goutte à goutte – et à plusieurs reprises du précurseur dans le milieu réactionnel. Cela garantit un apport continu de matière, la concentration des monomères est donc suffisamment élevée pour que la croissance selon l'axe c soit favorisée, selon le modèle de croissance contrôlé par la diffusion.

La tendance générale est que plus la chaîne alkyle du ligand est courte, plus les nanorods obtenus présentent un rapport de forme élevé. Pour les nanorods de CdSe 8x80nm il est aussi possible de quantifier le pourcentage de nanocristaux ramifiés (tétrapodes), qui est de l'ordre de 8%. Ce résultat est en accord avec les observations de Wang^[139], qui a étudié d'une façon systématique le rôle joué par la longueur des chaînes alkyles dans la morphologie finale des nanorods de CdSe. Le plus haut pourcentage de ramification s'explique par le fait que les nanorods synthétisés avec le ligand DPA sont plus susceptibles de présenter des fautes d'empilement, vu la croissance rapide.

Les tendances observées confirment l'hypothèse que la croissance des structures anisotropes soit gouvernée par la cinétique, et pas par la thermodynamique, car on s'attend que les énergies de liaison de ligands à chaînes alkyles différentes soit semblables.

Globalement la réaction ne dépend pas que de la réactivité du complexe de cadmium, mais aussi du rapport Se:Cd. En particulier, le rapport de forme augmente en augmentant la concentration de sélénium (Tableau 1). Effectivement la croissance de nanorods de CdSe est obtenue lorsque le système est cinétiquement surchargé par une concentration élevée de monomère. Le CdSe hexagonale est intrinsèquement un matériel anisotrope selon l'axe c ; lorsque la vitesse globale de la croissance est rapide, elle a lieu généralement autour de cet axe.

Pour ce qui concerne la synthèse de l'hétérostructure CdSe cœur sphérique/CdS coquille allongée, le CdSe sphérique préalablement synthétisé est utilisé comme germe pour la croissance de la coquille allongée de CdS. Il y a deux facteurs qui contribuent à la croissance anisotrope de la coquille sur le cœur à structure hexagonale : la structure cristalline et l'énergie de surface. D'abord, le désaccord de maille entre les constantes du réseau cristallin hexagonale pour ces deux matériaux est légèrement plus faible selon l'axe c (001) ($\approx 3,8\%$) que selon la direction perpendiculaire (100) ($\approx 4,2\%$), et en plus la croissance epitaxiale du CdS sur la face $\{100\}$ aurait lieu avec une déformation interfaciale beaucoup plus grande que sur les faces $\{001\}$ ou $\{00\bar{1}\}$ ^[140]. La croissance epitaxiale du CdS sur le CdSe est par ailleurs favorisée par rapport à la formation de nouveaux germes de CdS en solution car l'énergie d'activation de la germination hétérogène est beaucoup plus basse que l'énergie d'activation de la germination homogène^[141].

En deuxième lieu, la germination asymétrique du CdS sur le cœur CdSe est le résultat de la réactivité différente des faces cristallographiques, car les atomes de soufre, en large excès, interagissent préférentiellement sur la face $\{00\bar{1}\}$ puisqu'elle présente trois liaisons pendantes (Figure II-23). La faible réactivité du précurseur de soufre^[138] garantit une croissance assez lente malgré la haute température, et les acides phosphoniques présents dans le milieu se lient sélectivement aux faces $\{100\}$ du cœur wurtzite : l'effet est de ralentir la croissance de la coquille selon cette direction. Encore une fois l'axe c de croissance est favorisé.

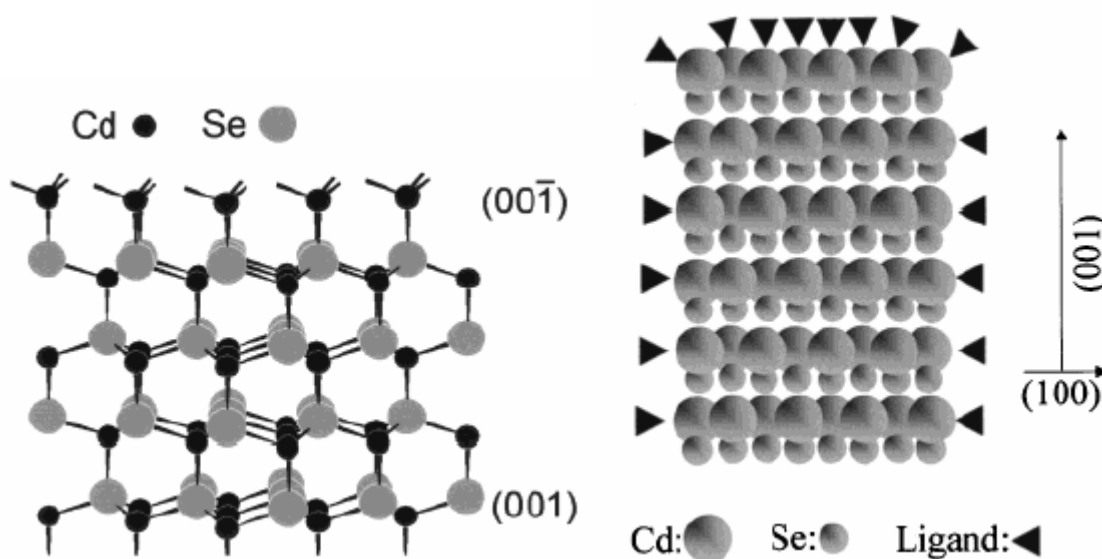


Figure II-23 : Modèle de la structure wurtzite pour le CdSe, qui montre les différences entre la face (001) et la face $(00\bar{1})$: sur la face (001) les atomes de Cd ont seulement une liaison pendante, tandis que sur la face $(00\bar{1})$ les atomes de Cd ont trois liaisons pendantes à passiver, cette face est donc considérée la plus réactive^[72].

II-3 Assemblage spontané de différents types de nanorods sur des substrats.

Une des raisons pour lesquelles ces systèmes anisotropes sont aussi intéressants est que la forme allongée - caractéristique des nanorods - peut effectivement encourager un comportement directionnel collectif. Ce phénomène repose sur des études – dont celui de cette thèse - visées à aligner à grande échelle, et d’une façon contrôlée, ce type de nanocristaux. Avant d’explorer l’influence des forces électriques sur l’assemblage, nous avons observé l’auto-organisation des nanorods de CdSe et de CdSe@CdS sur un substrat, par simple évaporation du solvant.

La Figure II- 24a montre la formation spontanée de vortex de nanorods de CdSe 9x14 nm sur un substrat en silicium. L’évaporation d’une solution concentrée de nanorods de CdSe 5,5x25 nm en toluène sur des grilles en cuivre (grilles MET) génère des assemblages avec un ordre nématique (Figure II- 24b). Les nanorods CdSe@CdS 5x50 nm déposés sur un substrat en silicium à partir d’une solution concentrée en toluène, s’auto-organisent selon un ordre smectique A, car ils ont la tendance à s’aligner parallèlement l’un à côté de l’autre (Figure II- 24c). En effet, le rapport des interactions Van der Waals (cf. Chapitre I- 4.1 : $V_{CaC}/V_{BaB} \sim Ld^{1/2}/2r^{3/2}$) entre deux NRs de CdSe 5,5x25 nm ou entre deux NRs de CdSe@CdS 5x50 nm est supérieur à l’unité (~ 4), l’assemblage côte à côte est alors préféré à l’assemblage bout à bout. Au contraire, le rapport des interactions Van der Waals est proche de l’unité pour les NRs de CdSe 9x14 nm, il y a donc une compétition entre les deux configurations, et le résultat est plus complexe.

Dans le chapitre IV nous allons effectuer une étude systématique des paramètres qui permettent de contrôler l’assemblage de différents types de NRs entre les électrodes.

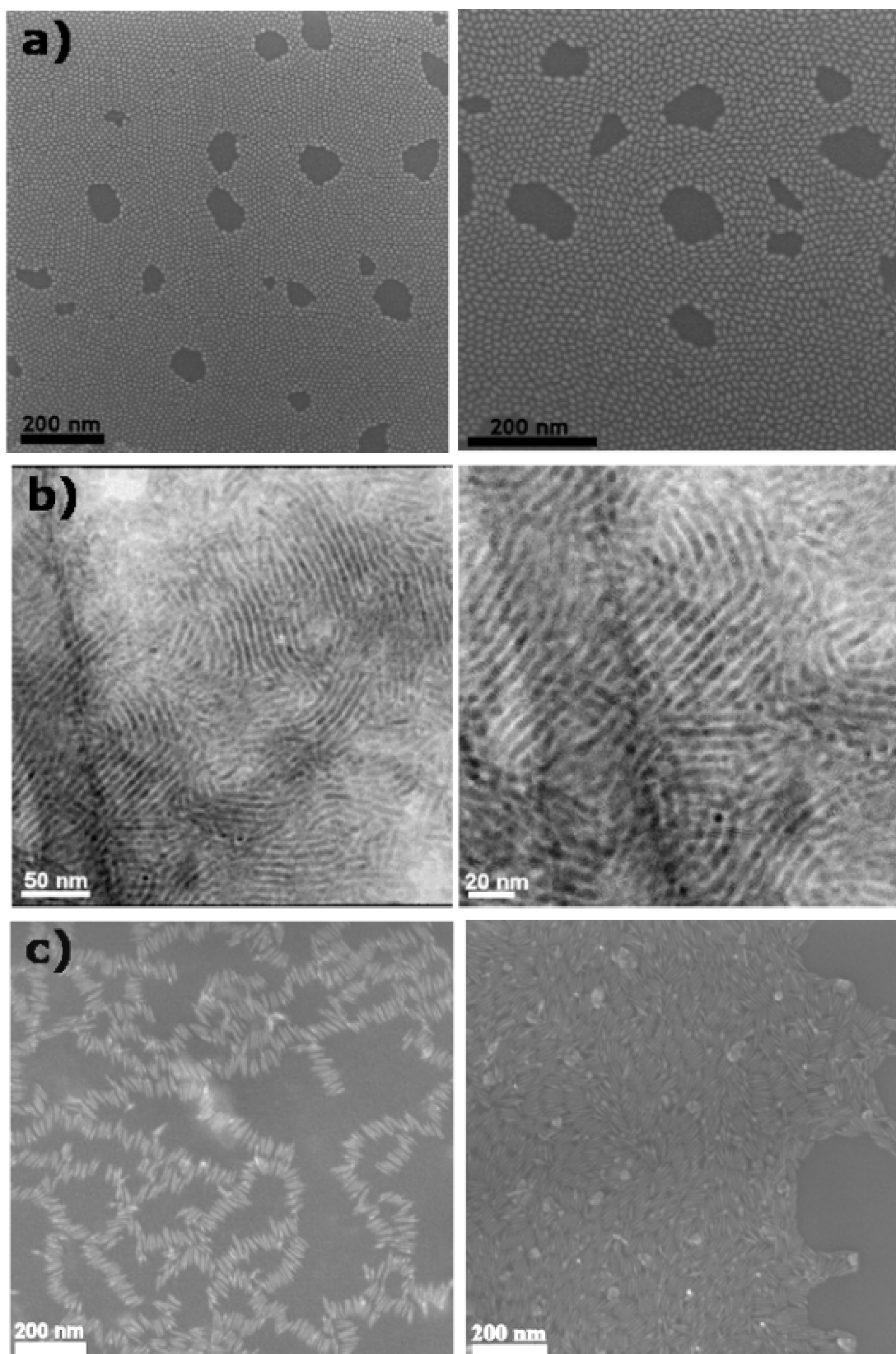


Figure II- 24 : (a) Images MEB de nanorods de CdSe 9x14 nm auto organisés sur un substrat en silicium ; (b) Images MET de nanorods de CdSe 5.5x24.9 nm auto assemblés selon une structure cristaux liquides d'ordre nématique sur des grilles en cuivre ; (c) image MEB de nanorods CdSe@CdS 5x50 nm auto assemblés selon un ordre smectique A sur un substrat en silicium.

II-4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse de nanocristaux de CdSe sphériques et allongés, ainsi que la synthèse de nanocristaux cœur sphérique@coquille allongée CdSe@CdS. Les propriétés optiques (UV-vis et PL), morphologiques (MET) et structurales (DRX) ont permis de caractériser les nanorods.

Dans le cas du CdSe, le choix des acides phosphoniques et du protocole de synthèse – en deux étapes, en une seule étape avec injection rapide ou lente – nous a permis d'obtenir 4 tailles de nanorods avec une faible dispersion en taille ($\sigma < 10\%$) pour ce qui concerne les diamètres et les longueurs. Parmi les quatre tailles de nanorods de CdSe, on va s'intéresser à l'assemblage guidé par forces électriques (Chapitre IV) des nanorods 4x21 nm – car ils ont montré une bonne qualité optique – et aux nanorods 8x80 nm – car ils ont le plus grand rapport de forme.

En ce qui concerne le système cœur@coquille, nous avons synthétisé une nouvelle classe de nanocristaux CdSe@CdS, qui est caractérisée par une asymétrie entre la géométrie du cœur – sphérique, et la géométrie de la coquille – allongée comme un bâtonnet classique. Ces nanorods présentent des qualités optiques remarquables (RQ de fluorescence de 50%) et de plus ils ont un rapport de forme (AR=10) qui devrait faciliter leur assemblage entre des électrodes.

II-5 ANNEXE

L'objectif de cette partie est de répertorier les modes opératoires de synthèse des nanocristaux décrits dans ce mémoire de thèse, réalisés systématiquement sous atmosphère inerte en utilisant les techniques de Schlenk et de rampe à vide/argon.

II-5.1 Protocole détaillé de la synthèse de NCs sphériques de CdSe

Dans un tricol de 100 mL on introduit le stéarate de cadmium (CdSt_2 0,4 mmol), de l'acide stéarique (10 mmol), de l'octadécène (9 mL) et de l'oleylamine (10 mmol). L'octadécène est un solvant à haut point d'ébullition non coordinant, c'est-à-dire que il ne joue pas le rôle de ligand pour les nanocristaux au cours de la synthèse, rôle joué ici par l'acide stéarique. Les réactifs sont mélangés à l'aide d'un barreau aimanté, ils sont ensuite dégazés pendant 15 min sous vide primaire (10^{-2} mbar), puis mis sous argon et portés à la température de l'injection (250°C), le tout sous forte agitation. Lorsque le milieu est homogène et la température voulue est atteinte, on injecte rapidement le précurseur de Se, le séléniure de trioctylphosphine, (5 mL de TOPSe 0,4 M) préalablement préparé en boîte à gants pour éviter toute rentrée d'oxygène qui pourrait provoquer l'oxydation de la phosphine. Le temps de réaction est fixé à 18 minutes, la croissance est ensuite arrêtée par le retrait de la source de chaleur. La purification est faite par ajout de 5 ml d'un mélange méthanol/chloroforme (1:1) puis de 50 ml d'acétone, le tout centrifugé 10 minutes à la vitesse de 4000 tours/min. Il ne faut pas attendre que le mélange soit revenu à température ambiante pour effectuer la purification car l'acide stéarique qui n'a pas réagi précipite (son point de fusion est d'environ 70°C). Il est donc conseillé de procéder à la purification quand la température du mélange est d'environ 80°C . En tout cas, si l'acide stéarique précipite au cours de la purification, on peut le séparer des nanocristaux purifiés par ajout d'hexane et centrifugation. En effet, les nanocristaux sont solubles dans l'hexane tandis que l'acide stéarique ne l'est pas. Après centrifugation, le surnageant est enlevé et les nanocristaux sont précipités au fond du flacon. On redisperse les cristaux dans l'hexane et on procède à un deuxième lavage par le même protocole que le premier.

II-5.2 Synthèse de nanorods avec un rapport de forme de 1,6

La première synthèse des bâtonnets (nanorods) est basée sur un protocole en deux étapes mis au point par Peng et ses collaborateurs ^[81]. Elle prévoit tout d'abord la préparation d'un complexe entre le cadmium et un acide alkylphosphonique, qui se forme lorsque le CdO se décompose à une $T > 160^\circ\text{C}$. Pour la synthèse du complexe on introduit dans un ballon bi-col de 50 mL de l'oxyde de cadmium ou CdO (5 mmol), de l'acide octadecylphosphonique ou ODPA (10 mmol) et de l'oxyde de trioctylphosphine ou TOPO (2,5 mL). Les réactifs sont mélangés à l'aide d'un barreau aimanté, puis mis sous argon et chauffés à 250°C , température à laquelle la solution devient optiquement incolore. Le mélange est laissé à 250°C pendant 5-10min, après il est laissé refroidir à température ambiante toujours sous flux d'argon. On obtient donc un produit solide, qui est récupéré et laissé vieillir pendant 24h et réutilisé dans la synthèse des nanorods sans être purifié. Pour la préparation des nanorods 1.8738g du complexe Cd-ODPA (1,5 mmol de Cd) et 2,4 mL TOPO sont introduits dans un ballon tri-col de 50 mL, chauffé jusqu'à 320°C sous flux d'argon. Pendant ce temps, on prépare en boîte à gants la solution d'injection. Elle est composée d'une solution de TBPSe (0,237g de séléniure de tributylphosphine, 0,75 mmol de Se), d'une solution de TOP (1,36g de trioctylphosphine) et 0,407g de toluène. Cette opération est conduite sous atmosphère contrôlée pour éviter toute rentrée d'oxygène qui pourrait provoquer l'oxydation des phosphines dans leurs oxydes respectives. Lorsque la température du milieu dans le tri-col a atteint 320°C , la solution est injectée en une seule fois très rapidement. Le temps de réaction est fixé à 10 minutes. L'arrêt de la réaction est provoqué par l'abaissement de la température en retirant le bain de sel. La purification est faite par ajout d'un mélange méthanol/chloroforme (1:1) qu'on complète avec de l'acétone, le tout

centrifugé 10 minutes à la vitesse de 4000 tours/min. Après centrifugation, le surnageant est enlevé et les nanocristaux sont précipités au fond du flacon. On redisperse les nanocristaux dans l'hexane et on procède à un deuxième lavage. Les nanorods obtenus sont enfin redispersés dans du toluène : suite à des analyses MET et à un traitement statistique d'une centaine de particules, on observe qu'ils ont un diamètre d'environ 9 nm, et ils sont longs 14 nm. La longueur d'onde du pic excitonique est de 670 nm, celle du pic d'émission est 681nm. FWHM : 22nm

[8,9±0,1 (diamètre ϕ) ; 14,4±0,3 (longueur L)]

Rapport de forme **L/ ϕ = 1,62**

II-5.3 Synthèse de nanorods avec un rapport de forme ~4,5

Le protocole de la deuxième synthèse des bâtonnets (nanorods) est égal au premier, sauf que pour la synthèse du complexe on introduit dans un ballon bi-col de 50 mL de l'oxyde de cadmium ou CdO (5 mmol), de l'acide dodecylphosphonique ou DDPA (10 mmol) et de l'oxyde de trioctylphosphine ou TOPO (2,5 mL). Les réactifs sont mélangés à l'aide d'un barreau aimanté, puis mis sous argon et chauffés à 250°C, température à laquelle la solution devient optiquement incolore. Le mélange est laissé à 250°C pendant 5-10min, après il est laissé refroidir à température ambiante toujours sous flux d'argon. Le produit solide obtenu est récupéré et laissé vieillir pendant 24h et réutilisé dans la synthèse des nanorods sans être purifié. Les conditions expérimentales de synthèse sont les mêmes que celles indiquées dans la première synthèse des nanorods.

[5,5±0,5 nm (diamètre ϕ) ; 24,9±0,4 nm (longueur L)]

Rapport de forme **L/ ϕ = 4,5**

II-5.4 Synthèse de nanorods avec un rapport de forme ~5,5

La troisième synthèse de nanorods est un protocole en une seule étape, basé sur l'injection rapide du précurseur de sélénium dans un milieu qui ne contient pas un complexe Cd-acide phosphonique.

Dans un ballon tricol de 50 mL on introduit de l'oxyde de cadmium (0,8 mmol), de l'acide dodecylphosphonique ou DDPA (1,8 mmol) et de l'oxyde de trioctylphosphine ou TOPO (4 mL). Les réactifs sont mélangés à l'aide d'un barreau aimanté, ils sont ensuite dégazés pendant 15 min sous vide primaire (10^{-1} mbar), puis mis sous argon et chauffés à 260°C pendant 1h30min. Pendant ce temps, 2ml d'une solution TOPSe à 0,8 M (1,6 mmol de Se) est préparée en boîte à gants. Lorsque la température du milieu dans le tricol a atteint 260 °C, on injecte la solution de TOPSe en une seule fois très rapidement. Le temps de réaction est fixé à 10 minutes et la réaction est arrêtée par l'abaissement de la température en retirant le bain de sel. Après réaction, on laisse la température atteindre la température ambiante, puis on ajoute au milieu un mélange de méthanol/ chloroforme (1 :1) et on complète avec de l'acétone. Suite à une étape de centrifugation, les nanocristaux précipitent, le surnageant est enlevé et les nanocristaux sont redispersés dans le toluène. Ces opérations de purification sont répétées deux fois.

[3,82±0,07 (diamètre ϕ) ; 21±0,03 (Longueur L)]

Rapport de forme **L/ ϕ = 5,5**

II-5.5 Synthèse de nanorods avec un rapport de forme de 10

La quatrième synthèse de nanorods est un protocole en une seule étape, mais il est basé sur la lente injection du précurseur de sélénium dans le milieu réactionnel, nécessaire pour garantir un apport constant de précurseurs et favoriser la croissance anisotrope.

Dans un ballon tricol de 50 mL on introduit de l'oxyde de cadmium (70 mg), de l'acide decylphosphonique ou DPA (305 mg) et de l'oxyde de trioctylphosphine ou TOPO (3,7 mg). Les réactifs sont mélangés à l'aide d'un barreau aimanté, ils sont ensuite dégazés pendant 1h sous vide primaire (10^{-1} mbar), puis mis sous argon et chauffés à une température de 300°C. Pendant ce temps, 1,8ml d'une solution TOPSe 1M est préparée en boîte à gants. La température d'injection est fixé à 255 °C, une fois la température voulue est atteinte, on injecte lentement – sur un laps de temps d'une minute – pour six fois 0,3 mL de la solution de TOPSe, à intervalle de 10 minutes. Le temps de réaction est donc d'environ 1heure20min. La réaction est arrêtée par l'abaissement de la température en retirant le bain de sel. Après réaction, on laisse la température atteindre la température ambiante, puis on ajoute au milieu un mélange de méthanol/ chloroforme (1 :1) et on complète avec de l'acétone. Suite à une étape de centrifugation, les nanocristaux précipitent, le surnageant est enlevé et les nanocristaux sont redispersés dans le toluène. Ces opérations de purification sont répétées deux fois. Les analyses statistiques sur une centaine de nanorods à partir d'images MET montrent qu'ils ont un diamètre d'environ 8nm, et ils sont longs d'environ 80nm.

[7,64±0.05 (diamètre ϕ) ; 77,45±1,39 (Longueur L)]

Rapport de forme **L/ ϕ = 10,14**

II-5.6 Synthèse de nanorods CdSe@CdS

Synthèse des cœurs de CdSe

Dans un ballon tricol de 50 mL on introduit de l'oxyde de cadmium (0,0604 g), de l'acide octadecylphosphonique ou ODPA (0,2818 g) et de l'oxyde de trioctylphosphine ou TOPO (3,0148 g). Les réactifs sont mélangés à l'aide d'un barreau aimanté, ils sont ensuite dégazés pendant 15 min sous vide primaire (10^{-1} mbar), puis mis sous argon et chauffés à 300°C. Lorsque cette température est atteinte, on injecte 1,5 g (1,8 mL) de trioctylphosphine ou TOP, et le flacon est chauffé jusqu' à 380°C. Pendant ce temps, on prépare une solution TOPSe (0,058g Se + 0,360g TOP). Lorsque la température du milieu dans le tricol a atteint 380 °C, la solution de TOPSe est injectée en une seule fois très rapidement, et la réaction est arrêtée tout de suite par l'abaissement de la température en retirant le bain de sel. Après synthèse, les nanocristaux sont précipités avec du méthanol, et on les dissout dans du toluène. Ces opérations de purification sont répétées deux fois, les nanocristaux de CdSe cœur sont enfin dispersés dans du TOP à une concentration égale à 400 μ M.

Abs (556nm = 2.2 eV)

PL coeurs = 582nm

Synthèse de la coquille anisotrope de CdS

Dans un ballon tricol de 50 mL on introduit de l'oxyde de cadmium (0,0911 g), de l'acide octadecylphosphonique ou ODPA (0,2926 g), de l'acide hexylphosphonique ou HPA (0,0818 g) et de l'oxyde de trioctylphosphine ou TOPO (3,0006 g). Les réactifs sont mélangés à l'aide d'un barreau aimanté, ils sont ensuite dégazés pendant 1heure sous vide primaire (10^{-1} mbar) et à 150°C, puis mis sous argon et chauffés à 350°C. Pendant ce temps, on prépare une solution TOP-S (254,4 mg S + 7,64 mL TOP), ainsi comment 1,5g (1,8 mL) de trioctylphosphine. Lorsque la température de 350°C est atteinte, le TOP est injecté. La température diminue de quelque dizaine de degrés, on remonte donc la température du flacon à nouveau jusqu' à 350°C et lorsque la température dans le tricol a atteint la température d'injection on injecte 1,8 mL de la solution TOP-S et 200 μ L de la solution préalablement préparée de CdSe dans TOP. Le temps de réaction est fixé à 8 minutes. Après synthèse, les nanocristaux sont précipités avec du méthanol. Les opérations de purification sont répétées deux fois, les nanocristaux cœur/coquille sont enfin dispersés dans du toluène.

Bibliographie

- ¹³³ Yu, W. W.; Qu, L. H.; Guo, W. Z.; Peng, X. G., Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe and CdS nanocrystals (vol 15, pg 2854, 2003). *Chemistry of Materials* **2004**, 16, (3), 560-560.
- ¹³⁴ Qu, L. H.; Peng, X. G., Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (9), 2049-2055.
- ¹³⁵ Fu, H. X.; Zunger, A., InP quantum dots: Electronic structure, surface effects, and the redshifted emission. *Physical Review B* **1997**, 56, (3), 1496-1508.
- ¹³⁶ Soloviev, V. N.; Eichhofer, A.; Fenske, D.; Banin, U., Molecular limit of a bulk semiconductor: Size dependence of the "band gap" in CdSe cluster molecules. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, (11), 2673-2674.
- ¹³⁷ Zhang, S.; Ali, N. Nanocomposite thin films and coatings : processing, properties and performance, éditeur London : Imperial College Press (2007).
- ¹³⁸ Kim, J. I.; Lee, J. K. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 2077
- ¹³⁹ Wang, W.; Banerjee, S.; Jia, S. G.; Steigerwald, M. L.; Herman, I. P., Ligand control of growth, morphology, and capping structure of colloidal CdSe nanorods. *Chemistry of Materials* **2007**, 19, (10), 2573-2580.
- ¹⁴⁰ Talapin, D. V.; Nelson, J. H.; Shevchenko, E. V.; Aloni, S.; Sadtler, B.; Alivisatos, A. P., Seeded growth of highly luminescent CdSe/CdS nanoheterostructures with rod and tetrapod morphologies. *Nano Letters* **2007**, 7, (10), 2951-2959.
- ¹⁴¹ Markov, I. V., *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth, and Epitaxy*; World Scientific: Singapore, (2003)

Chapitre III

Fabrication des électrodes et

Mise en œuvre

du dispositif d'assemblage



Lithographie de Pablo Picasso – La maternité

III-1 Fabrication des électrodes par lithographie optique

L'objectif de ce chapitre est celui d'illustrer en détail toutes les étapes nécessaires à la réalisation de l'assemblage des nanorods. Dans une première partie, nous détaillerons la technique de la lithographie optique, qui permet de fabriquer des structures d'adressage pour le positionnement des nanorods. Ensuite, nous décrirons deux montages expérimentaux développés pour réaliser l'assemblage des nanorods sous champ électrique. Enfin, nous détaillerons la technique pour réaliser la spectroscopie des nanoparticules sur un substrat.

D'une manière générale, le processus de photolithographie repose sur l'utilisation d'un masque, d'une source lumineuse ultraviolette (UV) et d'une résine sensible aux UV – appelée donc photosensible. La source et la résolution seront décrites dans un premier temps, les résines et leur développement dans un deuxième temps.

III-1.1 La source et la résolution

La lithographie optique utilise une source de lumière ultraviolette, qui est définie par sa longueur d'onde d'exposition, λ . La diminution des longueurs d'onde d'exposition permet d'accéder à des résolutions plus petites. En effet, la résolution utile R_u d'un procédé optique quelconque, est exprimée par la relation classique ^[142] :

$$R_u = \frac{k_1 * \lambda}{NA} \quad (1)$$

Les deux facteurs principaux qui influencent la résolution sont (i) l'outil d'exposition utilisé (longueur d'onde d'exposition λ , ouverture numérique NA) et (ii) les conditions du procédé (la nature ou la structure de la couche photosensible), résumées dans le facteur empirique k_1 , qui est sans dimension. Selon cette équation, la résolution peut être améliorée en réduisant la longueur d'onde ou en augmentant l'ouverture numérique. L'ouverture numérique est un coefficient adimensionnel, qui quantifie l'angle solide sous lequel est vue l'image formée, il dépend de la géométrie du système et de l'indice optique du milieu de propagation n . Ce coefficient définit aussi la profondeur de champ (P_c), c'est-à-dire l'espace entre le point net le plus proche et celui le plus éloigné. La profondeur de champ et l'ouverture numérique sont liées par la relation suivante ^[142] :

$$P_c = \frac{k_2 * \lambda}{NA^2} \quad (2)$$

avec k_2 un second facteur adimensionnel lié au système. L'augmentation de l'ouverture numérique a comme effet de diminuer la profondeur de champ. Sur la base des deux équations, une augmentation de l'ouverture numérique améliore la résolution, mais en même temps elle diminue rapidement la profondeur de champ, puisque la dépendance est quadratique. Cela explique la tendance de la lithographie optique à diminuer la longueur d'onde d'exposition.

Les lampes à vapeur de mercure - les plus utilisées - génèrent un large domaine spectral, avec plusieurs pics dans la gamme de l'ultraviolet (350-450 nm). Le spectre peut être filtré pour sélectionner la raie

d'émission à 436 nm (raie g) ou 365 nm (raie i). Afin de réduire la longueur d'onde d'exposition, il existe des lasers à exciplexe[†], tels que le fluorure de krypton KrF (248nm) et fluorure d'argon ArF (193nm), dont les pics sont dans l'ultraviolet profond (*Deep UV*). La Figure III-1 illustre la relation existante entre la résolution, l'ouverture numérique et la profondeur de champ, pour différentes longueurs d'onde d'exposition :

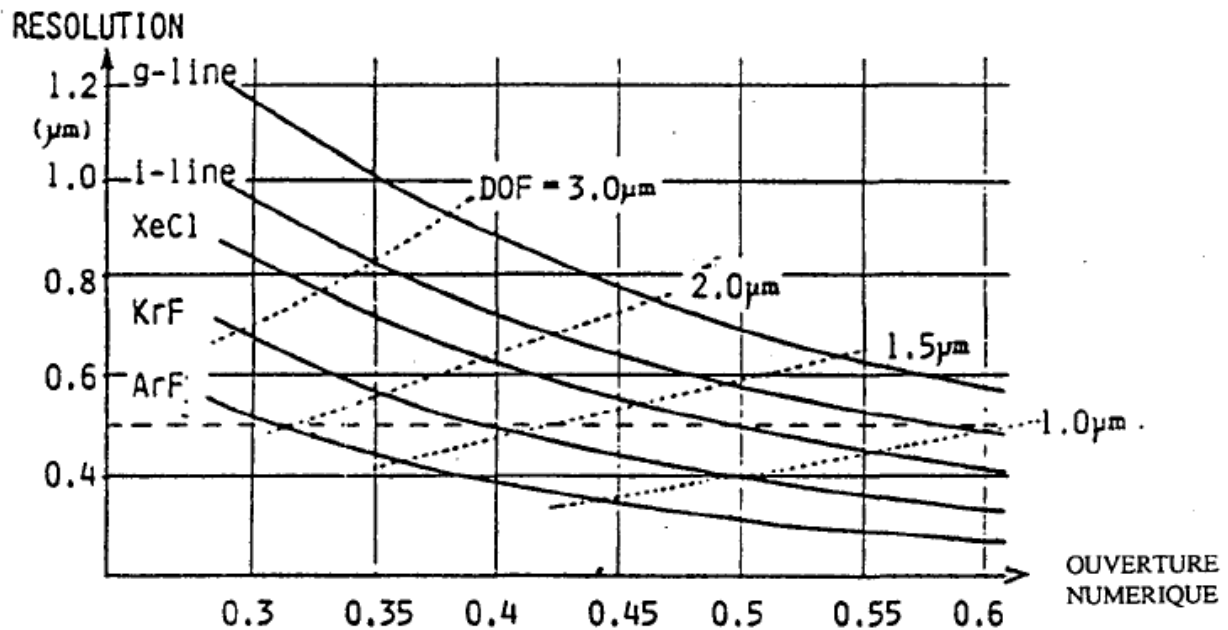


Figure III-1: Relations entre la résolution, l'ouverture numérique et la profondeur de champ (ici appelée DOF) pour $K_1=0,8$ ^[142].

III-1.2 Le masque et le type d'exposition

Le masque est composé d'une surface - qui sert de support - et d'un réticule constitué d'un matériau qui absorbe à la longueur d'onde de définition, et qui permet de définir les motifs qu'on souhaite imprimer. En lithographie optique, le masque est en verre ou en quartz, et le réticule est composé d'un absorbeur en chrome. Le dessin qu'on souhaite reproduire est réalisé dans la couche mince de l'absorbeur à l'échelle $\times 1$. Il existe deux techniques d'exposition, la lithographie par projection et la lithographie par contact/de proximité. Le masque et la résine peuvent être en contact direct entre eux, ce qui permet d'obtenir une bonne résolution ($\sim 1 \mu\text{m}$) ; ou à l'opposé elles peuvent être à proximité, séparées de 10 à $15 \mu\text{m}$ ^[142]. Dans ce cas la résolution est affectée par le phénomène de diffraction ($1-5 \mu\text{m}$). L'inconvénient majeur de ces deux techniques réside dans la dégradation du masque. Cela explique l'avènement des lithographies par projection, qui demandent par contre un complexe système optique.

[†] Un exciplexe est un complexe qui n'est stable qu'à l'état excité et se dissocie à l'état fondamental; un excimère est un dimère qui n'est stable qu'à l'état excité et se dissocie à l'état fondamental. Un excimère est donc un cas particulier d'exciplexe.

III-1.3 Les résines et leur développement

Les résines employées dans les procédés photo-lithographiques sont généralement constituées d'un polymère et d'un composé photosensible. Elles peuvent être divisées en deux catégories : les résines positives et négatives. Pour les résines négatives, telles que la SU-8, les parties non insolées (ou non irradiées) se dissolvent dans un solvant opportun, appelé développeur. En effet, les résines négatives se réticulent sous l'action de la lumière. Ainsi, les zones irradiées se durcissent et deviennent insolubles. Pendant l'étape de développement, les zones non irradiées sont diluées très rapidement, tandis que les zones réticulées ne sont pratiquement pas modifiées. Malgré leurs qualités, les résines négatives présentent un inconvénient majeur, car elles ont tendance à absorber le solvant, ce qui provoque le gonflement des zones réticulées, limitant ainsi la résolution. C'est en particulier pour cette raison que les résines positives, comme la S-1813, se sont développées. Dans ce cas, les zones irradiées forment des composés plus solubles dans le développeur que les zones non irradiées. Un aspect limitant des résines positives est que les zones non irradiées ne sont pas complètement insolubles, puisque non réticulées. Le développement est, par conséquent, une étape critique qui nécessite un contrôle précis en particulier sur le temps de trempage de l'échantillon.

III-1.4 Les étapes de la photolithographie

Les étapes d'un procédé de photolithographie (Figure III-2) sont les suivantes :

- (i) Le dépôt d'une résine photosensible sur un substrat grâce à un dépôt par centrifugation (à l'aide d'une tournette). L'épaisseur de la couche dépend de la viscosité de la résine utilisée, ainsi que de la vitesse de dépôt/rotation.
- (ii) Le recuit de la résine sur une plaque chauffante, afin de favoriser la réticulation du polymère.
- (iii) L'insolation des zones non masquées de la résine avec un faisceau de rayons UV.
- (iv) Le développement de la résine, à l'aide d'un solvant spécifique, afin de faire apparaître les motifs dessinés sur le masque. Sur la base de la résine utilisée, le développement peut être positif ou négatif.

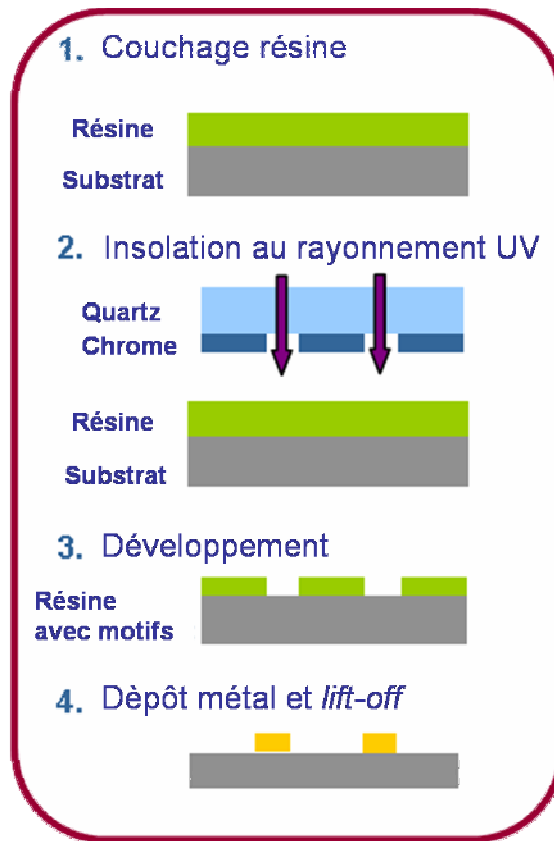


Figure III-2: Schéma des quatre étapes d'un procédé de lithographie UV, pour une résine positive.

Le protocole expérimental employé pour réaliser les électrodes prévoit que le dépôt de la résine positive Shipley S-1813 (à 3000 rpm pendant 10 secondes l'épaisseur est d'environ 1.5µm) soit suivi par un recuit à 115°C pendant 60 secondes. L'insolation s'effectue en mode « Hard contact » pendant 8 secondes. Le développement se réalise dans le solvant spécifique Shipley-MF319 (aqueux et alcalin), qui dissout les chaînes polymères fragilisées aux endroits qui ont été éclairés par la lumière. Le temps de trempage dans le bain développeur est fixé à 30secondes. Après ce temps, le substrat est rincé à l'eau déionisée. La Figure III-3 montre les images MEB des électrodes obtenues par le protocole détaillé de lithographie optique : les flans latéraux sont bien verticaux.

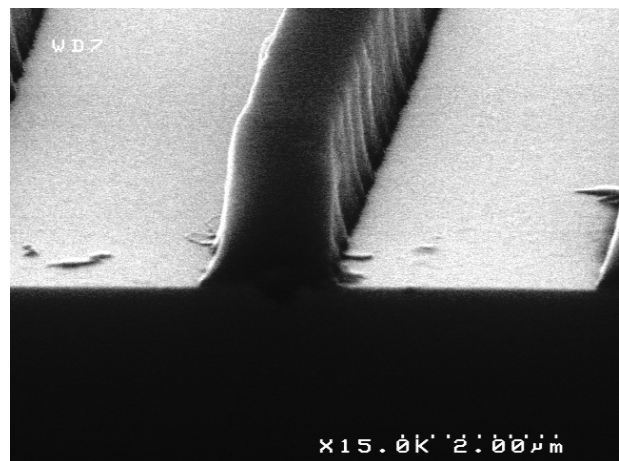
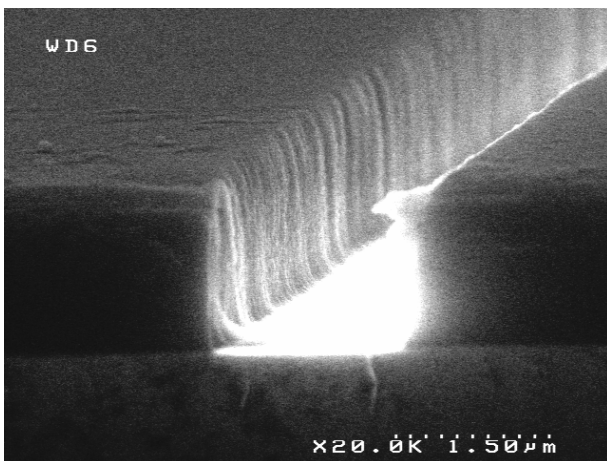


Figure III-3: Clichés MEB des électrodes fabriquées sur un substrat de Si par lithographie optique avec la résine positive S-1813.

L'étape suivante est le dépôt du métal sur toute la surface de l'échantillon à l'aide d'un évaporateur. Une couche de titane-or (Ti-Au d'épaisseur 5-45nm) est déposée après chaque lithographie afin de transférer les motifs sur le substrat. Le titane joue ici le rôle de « couche d'accroche » entre l'or et le substrat. La dernière étape de ce procédé est le *lift-off*, qui consiste en tremper le substrat dans de l'acétone et le soumettre à l'action des ultrasons, afin de dissoudre la résine. A l'issue de cette opération, le dépôt ne subsiste que sur les régions de la surface qui n'ont pas été protégées par la résine.

La Figure III-4a illustre le type d'électrodes étudiées : des électrodes interdigitées, également appelées peignes. Il s'agit de bandes parallèles alternativement interconnectées entre elles. Il existe quatre tailles différentes de cette géométrie en réseaux, classées selon la taille de l'espacement (*gap*) entre deux électrodes consécutives. Le *gap*, un canal en silice, peut être de l'ordre de 10 μ m, 5 μ m, 2 μ m ou 1 μ m. Les électrodes interdigitées étudiées au cours de cette thèse sont celles illustrées à la Figure III-4b : elles présentent un *gap* d'environ 2 μ m (1.8 μ m).

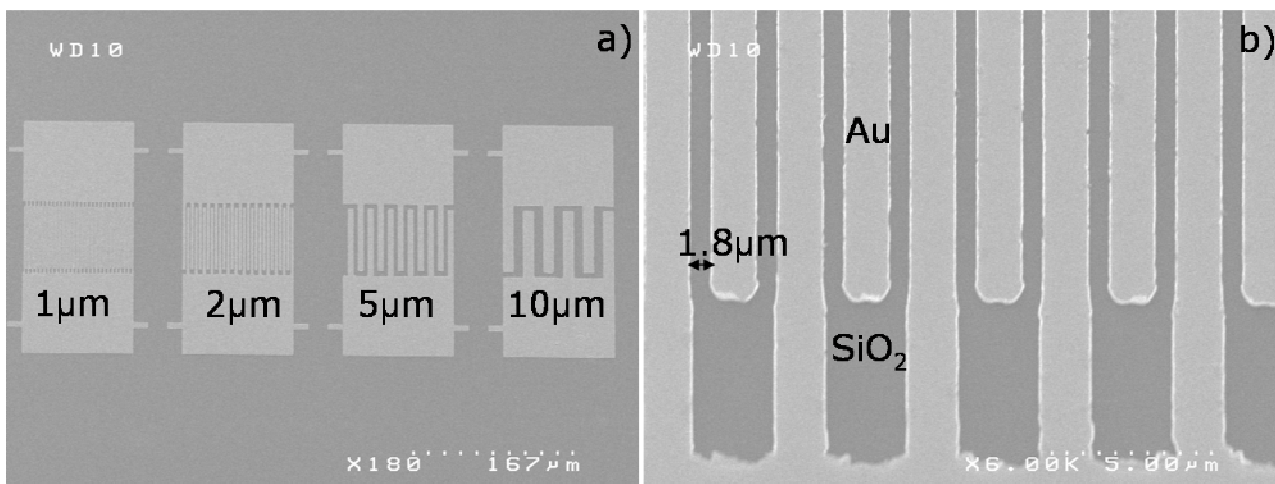


Figure III-4: Clichés MEB (a) des quatre tailles d'électrodes interdigitées. Le peigne sous étude est celui qui a un espacement de 2 μ m. (b) Détail de l'électrode interdigitée sous analyse.

La Figure III-5 représente le dessin complet des diverses électrodes interdigitées fabriquées par photolithographie et utilisées au cours de cette thèse. Sur la base de cette configuration, on remarque qu'il existe trois exemplaires de chaque peigne. Cela implique que chaque expérience d'assemblage est effectuée sur trois peignes de même type simultanément.

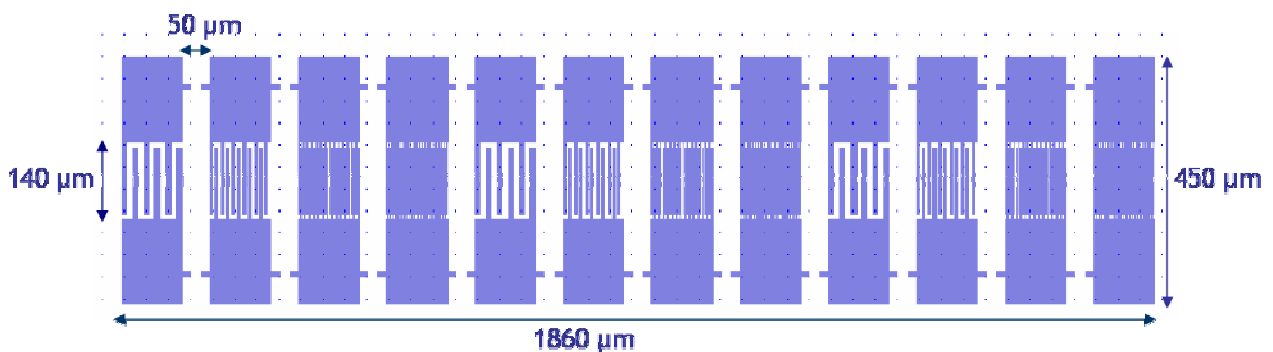


Figure III-5: Détail du masque DUNE, qui montre la série d'électrodes interdigitées obtenues par photolithographie. Le peigne d'intérêt est le troisième à partir de gauche, la rangée de douze peignes en contient trois de chaque typologie.

III-2 Mise en œuvre du dispositif d'assemblage avec la connectique par micro-cablage.

Les électrodes fabriquées par lithographie optique sont fixées sur un support spécifique, grâce à un scotch double face. Les peignes d'intérêt sont ensuite connectés à ce support par micro-cablage, à l'aide de la technique de *ball-bonding*. Le principe de cette technique est décrit à la Figure III-6. Un fil d'or passe à travers un capillaire et une boule d'or est formée à son extrémité via une petite décharge électrique (Figure III-6a). Cette boule d'or est ensuite soudée sur un des plots de connexion de l'échantillon, la deuxième soudure est réalisée sur le porte-échantillon (Figure III-6b). Une fois la seconde soudure effectuée, le fil est rompu par le capillaire et une nouvelle boule d'or se forme par décharge électrique (Figure III-6c).

Le principal inconvénient de la technique est le temps : avant d'effectuer les micro-cablages, il est nécessaire d'observer au microscope optique si les électrodes interdigitées sont de bonne qualité, et de repérer celles qui présentent des défauts. De plus, une fois les plots de contact bondés, l'échantillon peut être considéré comme irréversiblement dégradé, et il ne peut pas être réutilisé. Enfin, l'assemblage ne demeure pas toujours stable au cours de l'expérience. Toutes ces contraintes nous ont amenés à chercher une nouvelle solution pour améliorer l'assemblage, en terme de stabilité et de rapidité.

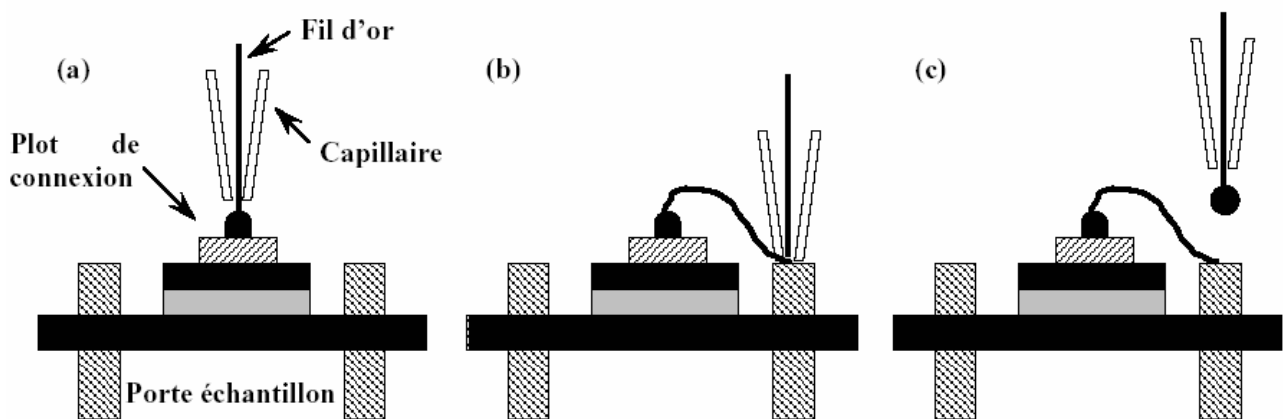


Figure III-6: Principe du micro-cablage par *ball-bonding*.

III-3 Mise en place du dispositif d'assemblage avec un système de micro-pointes

Dans cette nouvelle méthode, l'assemblage est réalisé à l'aide d'un banc de test sous microscope (Figure III-7) comprenant une table à déplacement en X, Y, Z, sur laquelle sont positionnés deux manipulateurs avec une semelle à vide (Figure III-8a), et un bras supportant un système de carte à pointes *Mesatronik* S.A. Une carte à pointe est constituée d'un circuit imprimé sur lequel est monté un ensemble de micropointes, le circuit imprimé possédant un connecteur pour récupérer les contacts. Puisque le dispositif d'assemblage est intégré sous un microscope (a), cette solution permet l'utilisation d'optiques à faibles focales, mais propose également un accès plus aisé à un grand nombre de contacts. Les positionneurs permettent l'alignement et la mise en contact des pointes avec l'échantillon (Figure III-8b), qui peut être placé sous vide pour éviter son déplacement lorsque les pointes rentrent en contact avec le substrat. Pour cela, le plateau est pourvu d'un porte échantillon relié à une pompe. Les cartes à pointes ont été développées sur un support multifaisceaux, et elles sont munies de douze aiguilles en tungstène rhénium (WR), qui sont reliées au circuit imprimé par une colle époxy (Figure III-9). Les micropointes sont utilisées pour appliquer un stimulus en tension à l'aide d'un générateur de tension en continu, et un boîtier de raccordement externe permet de manipuler facilement les accès électriques. Le microscope *POLYVAR M88* est muni d'une caméra CCD à couleur relié *via* un port série à une unité centrale, ce qui permet un positionnement correct des pointes micrométriques sur le substrat. Une lampe UV *EFOS Acticure A400* complète le dispositif : elle éclaire l'échantillon grâce à un montage optique stable et sécurisé.

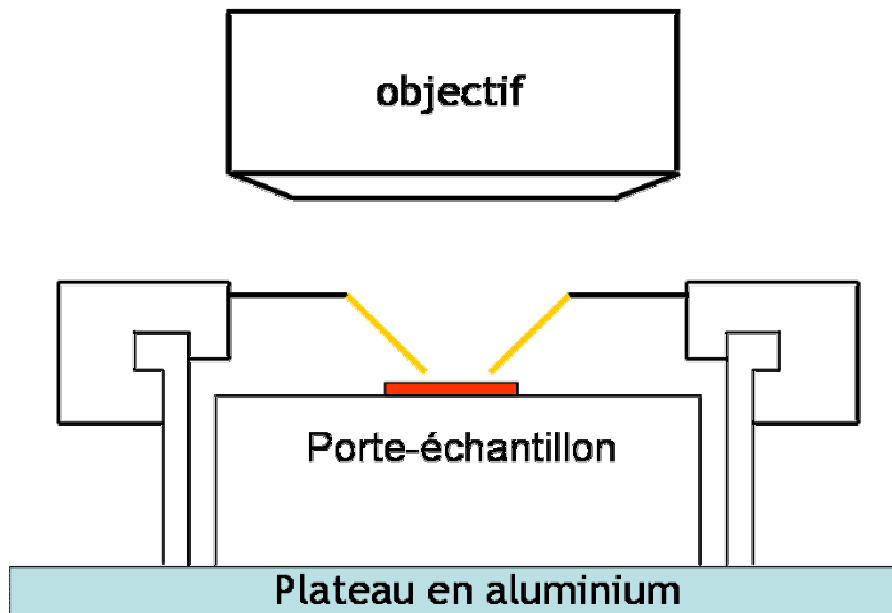


Figure III-7: Banc de test sous microscope employé pour réaliser l'assemblage.

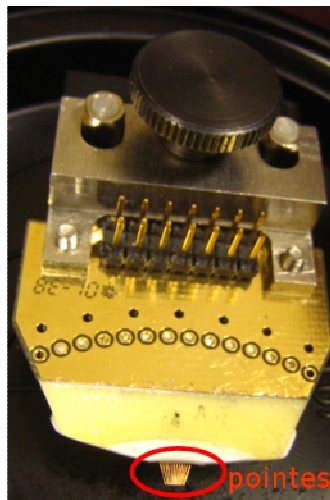
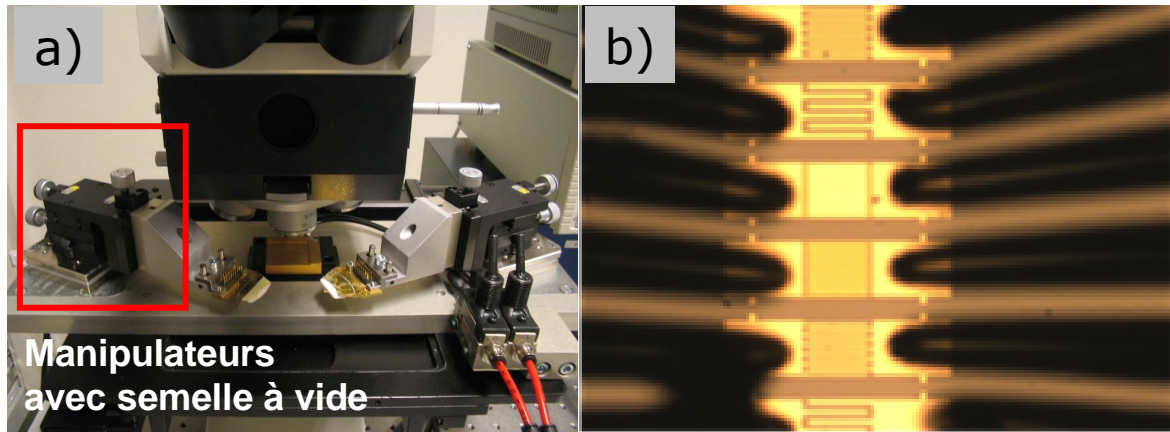


Figure III-9: Pointes micrométriques.

La Figure III- 10 illustre comment est réalisé l'assemblage : après avoir positionné les pointes micrométriques sur la série de peignes d'intérêt, une goutte de la solution contenant les nanorods est déposée sur le substrat, une tension continue (DC) est alors appliquée aux électrodes jusqu'à complète évaporation du solvant. L'assemblage a donc lieu à l'air et à température ambiante sous un microscope, qui permet de suivre le déplacement du front du solvant. Une fois le solvant évaporé, on soulève les pointes micrométriques et l'échantillon est lavé pour éliminer tous les nanorods en excès. Le lavage consiste à plonger l'échantillon dans un bécher contenant du toluène, pour un temps compris entre 1 et 2 minutes, il est ensuite séché à l'air. La caractérisation de l'assemblage s'effectue par microscopie électronique à balayage (MEB).

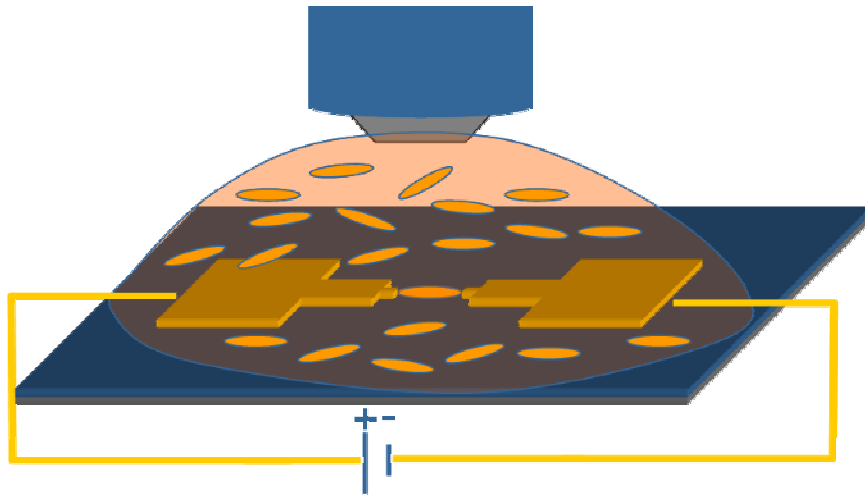


Figure III- 10: Illustration schématique du principe de l'expérience d'assemblage.

III-4 Spectroscopie de photoluminescence localisée de nanoparticules sur substrat

Il existe de nombreuses approches pour essayer d'étudier les propriétés spectroscopiques des nano-objets. La microscopie optique en champs proche (*Scanning Near-field Optical Microscopy* SNOM)^[143] donne une information locale, tandis que la microscopie confocale^[144] est utilisée pour des études fines en champ lointain. Ces techniques nécessitent toutefois des appareillages très coûteux. La Figure III-11 est un schéma du montage expérimental permettant d'effectuer la spectroscopie unique de nanoparticules localisées sur un substrat, à l'aide d'un microscope optique classique. Cette technique a été utilisée pour identifier les propriétés optiques de nanoparticules uniques d'or (étude des interactions plasmoniques), assemblées par l'exploitation des forces de capillarité^[123]. L'observation s'effectue en champ sombre (cs), car l'avantage d'utiliser le champ sombre par rapport au champ clair (cc) est l'augmentation du contraste de l'échantillon. L'observation en champ sombre se vérifie lorsque le faisceau incident réfléchi à la surface de l'échantillon ne pénètre pas dans l'objectif. Le principe consiste à éclairer l'échantillon en incidence rasante. Ainsi, seule la lumière diffusée par la zone ciblée sera collectée par l'objectif. La lumière diffusée passe ensuite à travers un analyseur, puis une lentille de collection et enfin dans une fibre optique. La Figure III-12 illustre le montage optique réalisé en sortie du microscope : la lentille convergente à la sortie du microscope, suivie d'une fibre optique placée au point focal de cette lentille, permet de collecter la lumière émise dans un cercle de 20 μ m de diamètre sur l'échantillon, quand l'objectif est x20. L'acquisition est ensuite effectuée avec le spectromètre USB. Pour connaître précisément la zone collectée (taille et position) par la fibre sur le substrat, il suffit d'injecter de la lumière par l'extrémité libre de la fibre ; l'image de cette dernière devient visible à la surface de l'échantillon. Ce système permet un repérage simple et précis de la zone d'étude spectroscopique. Cependant il est impossible d'effectuer cette opération et la spectroscopie simultanément, car les deux actions utilisent la même fibre. La caméra CCD, positionnée à la place d'un oculaire du microscope,

permet de repérer facilement la zone à spectrographier et rend aussi le réglage précédent occasionnel. Sur la base des résultats obtenus avec les nanoparticules métalliques par O. Lecarme ^[123], on a formulé l'hypothèse qu'il était possible de détecter la réponse optique des nanorods de semi-conducteur déposés sur un substrat. Le but de ces expériences n'est pas celui de détecter la réponse du NR unique, mais plutôt celui de tester la sensibilité de l'instrument sur un assemblage de NRs. On s'attend à ce que cette réponse optique soit différente entre des NRs déposés d'une façon aléatoire ou d'une façon contrôlée. En effet, le couplage qui s'instaure entre deux NRs assemblés côte à côte génère des états liants et anti-liants, exactement comme le mélange des orbitales atomiques dans les molécules forme des orbitales moléculaires liantes et anti-liantes ^[145]. Les spectres enregistrés dans ces deux conditions pourraient nous éclaircir sur les phénomènes de couplage excitonique entre NRs proches. Les paragraphes suivants décrivent en détail les expériences de spectroscopie conduites sur des substrats en silice et sur des électrodes interdigitées, pour les nanorods de CdSe et pour les nanorods CdSe@CdS.

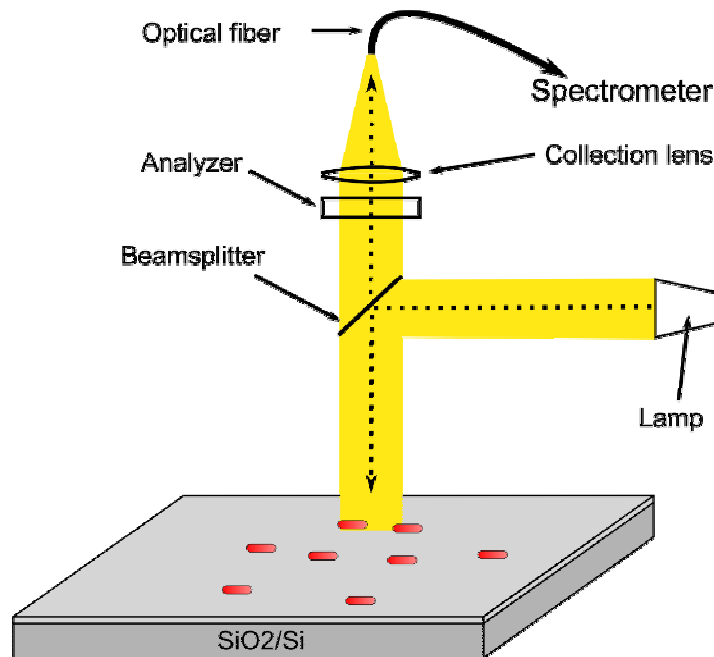


Figure III-11: Montage optique en sortie du microscope pour des mesures de spectroscopie sur substrat.



Figure III-12: Détail du montage optique en sortie du microscope : (1) tube qui contient la lentille de collection ; (2) polariseur ; (3) translateur XY pour positionner correctement la fibre optique (4).

III-5 Spectroscopie de la zone métallique (Au) et de la zone diélectrique (SiO_2)

Chaque électrode interdigitée est caractérisée par une zone métallique - les électrodes - et par une zone diélectrique, le canal en silice. Afin de connaître les réponses spectroscopiques du système utilisé pour l'assemblage des nanocristaux de semi-conducteur, on effectue tout d'abord la spectroscopie d'un substrat de SiO_2 sur lequel on a déposé de l'Au (Figure III-13) :

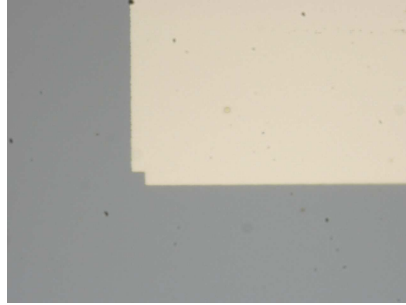


Figure III-13: Image optique en champ clair, x20, d'un substrat de SiO_2 sur lequel on a déposé de l'Au.

On éclaire le substrat d'or avec la lumière blanche (LB) du microscope en champ clair (cc) et ensuite avec une source UV en champ clair. Les mêmes spectres sont ensuite enregistrés pour le substrat SiO_2 . Les spectres obtenus sont montrés dans la Figure III-14.

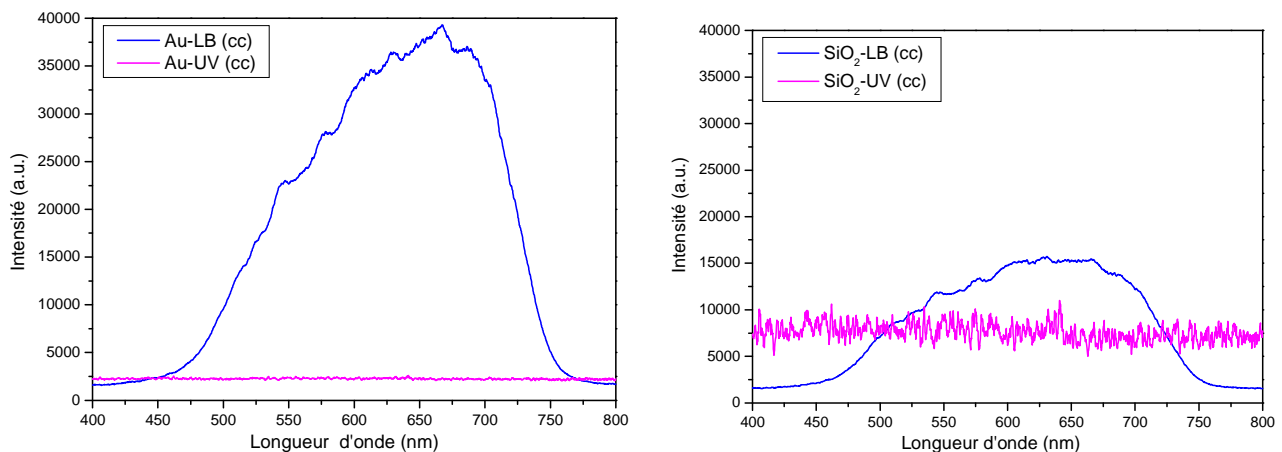


Figure III-14: Spectres des deux substrats, or et silice, en lumière blanche (LB) et champ clair (cc).

Les spectres des deux substrats en LB et cc représentent la référence du système, tandis que les mêmes spectres en cs sont des spectres de fond continu ou « *dark* », que l'on soustrait à chaque mesure. La soustraction du *dark* permet de retirer le courant d'obscurité du capteur CCD du spectromètre et la

diffusion de la lumière par le substrat. Afin de calibrer chaque spectre, il faut diviser les données enregistrées par la référence. Tous les données calibrées sont ainsi normalisées et enregistrées.

L'échelle des graphes est la même pour les deux matériaux: on remarque donc – comme on s'attendait – que l'or réfléchit beaucoup plus que la silice, lorsqu'on éclaire le substrat avec la lumière blanche du microscope. Pour ce qui concerne la réponse à la source UV des deux matériaux, les matériaux ne fluorescent pas, donc on ne sera pas gêné par la suite. Par rapport aux signaux en LB, l'optique du microscope absorbe une partie de l'UV.

III-6 Spectroscopie de nanorods de CdSe 8x80nm déposés sur un substrat de SiO₂

Une goutte de solution colloïdale de nanorods de CdSe 8x80nm a été déposée sur un substrat de silice, et a été laissée évaporer. Après avoir repéré une zone contenant des nanorods à l'extrémité de la goutte, cette région a été éclairée avec la lumière blanche (Figure III-15a) et avec une lumière UV (Figure III-15b). Le spectre enregistré en champ sombre sous UV est très complexe (Figure III-15c), mais on distingue le signal dû à la fluorescence des NRs de CdSe 8x80 nm, vers 630 nm (cf. Chapitre II). Les autres pics sont attribués aux réflexions parasites de la source UV à travers le microscope, ainsi comme le pic à 379nm, probablement un résidu de l'excitation ultraviolette, qui a été mal filtrée.

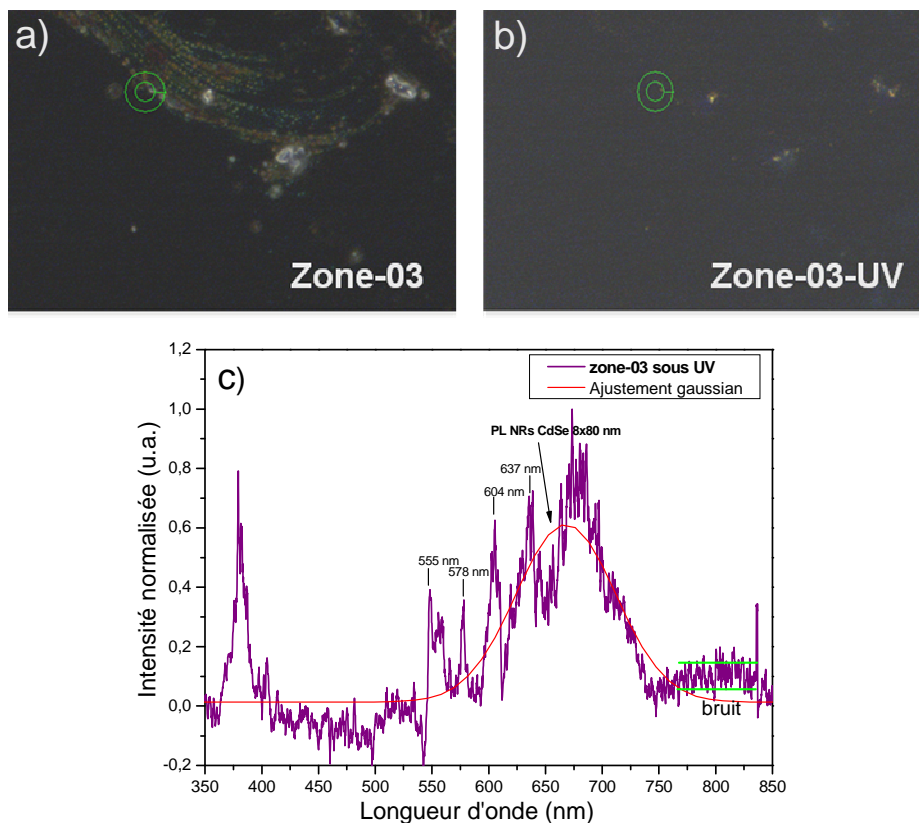


Figure III-15: Image optique d'un dépôt de NRs de CdSe 8x80nm sur SiO₂ qui a été éclairé a) avec LB et b) avec UV. c) Spectre normalisé des NRs de CdSe 8x80nm sur substrat, sous UV.

III-7 Spectroscopie des nanorods de CdSe@CdS déposés sur un substrat de SiO₂ :

La même expérience a été conduite pour les nanorods de CdSe@CdS. Une goutte de solution colloïdale a été déposée sur un substrat de silice, et elle a été laissée évaporer. Plusieurs zones ont été éclairées avec la LB du microscope (Figure III-16a et b). Les mêmes zones ont été ensuite éclairées avec une lampe UV (Figure III-18a et b), afin de détecter la photoluminescence de ces nanorods sur substrat .

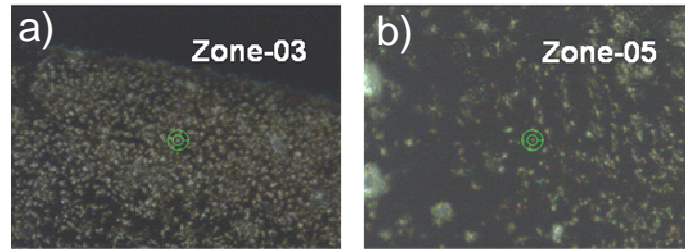


Figure III-16: a) et b) Images optiques en cs des deux zones d'un dépôt de NRs de CdSe@CdS sur SiO₂ qui a été éclairé avec LB.

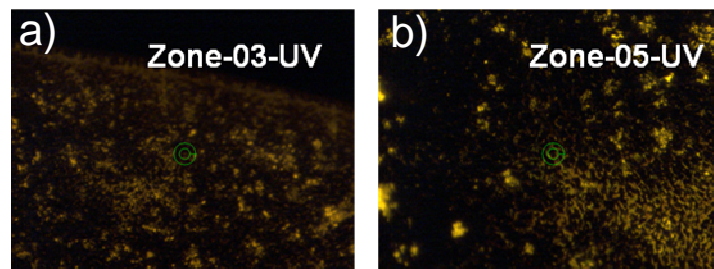


Figure III-17: a) et b) Images optiques des deux zones d'un dépôt de NRs de CdSe@CdS sur SiO₂ qui a été éclairé avec UV.

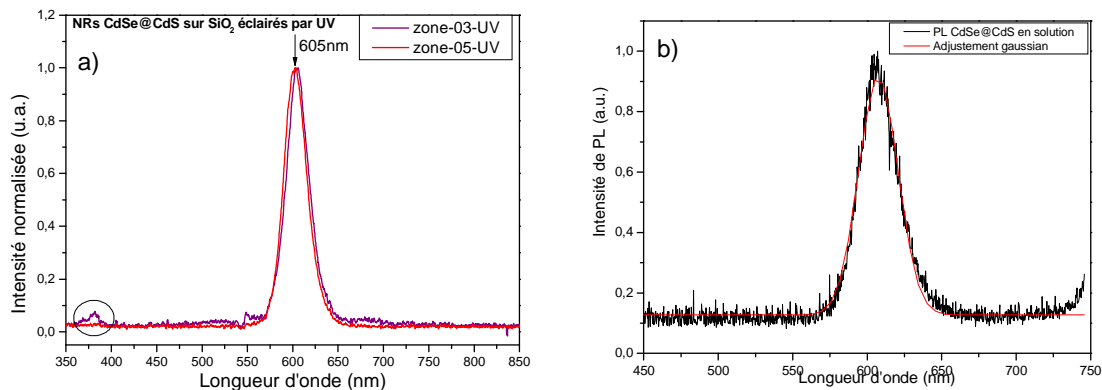


Figure III-18: a) Intensité d'émission normalisée pour les deux zones sous UV de la Figure III-17. b) Spectre de PL des nanorods en solution.

Tous les spectres enregistrés lorsqu'on éclaire l'échantillon avec la source UV (Figure III-18a) montrent la présence d'un seul pic, centré à 605 nm, qui coïncide avec la longueur d'onde de photoluminescence des nanorods CdSe@CdS en solution (Figure III-18b). Ce résultat confirme qu'il est possible détecter d'une façon univoque des nanorods dont le rendement quantique est très élevé. On remarque aussi la présence d'un signal très faible à 375 nm, résidu de l'excitation ultraviolette.

III-8 Spectroscopie de nanorods de CdSe 8x80nm déposés sur des électrodes interdigitées

Après avoir testé la réponse optique des nanorods de CdSe 8x80nm sur des substrats sans motifs lithographiés, on répète l'expérience avec les électrodes interdigitées utilisées dans les assemblages. Le but est encore une fois celui de tester la sensibilité du montage optique pour la détection de l'émission des nanorods. Une fois la goutte de solution colloïdale déposée, on remarque que les nanorods de CdSe 8x80 nm ont la tendance à se déposer sur l'or (Figure III-19b) ; on peut dire qu'ils sont « aurophiles ».

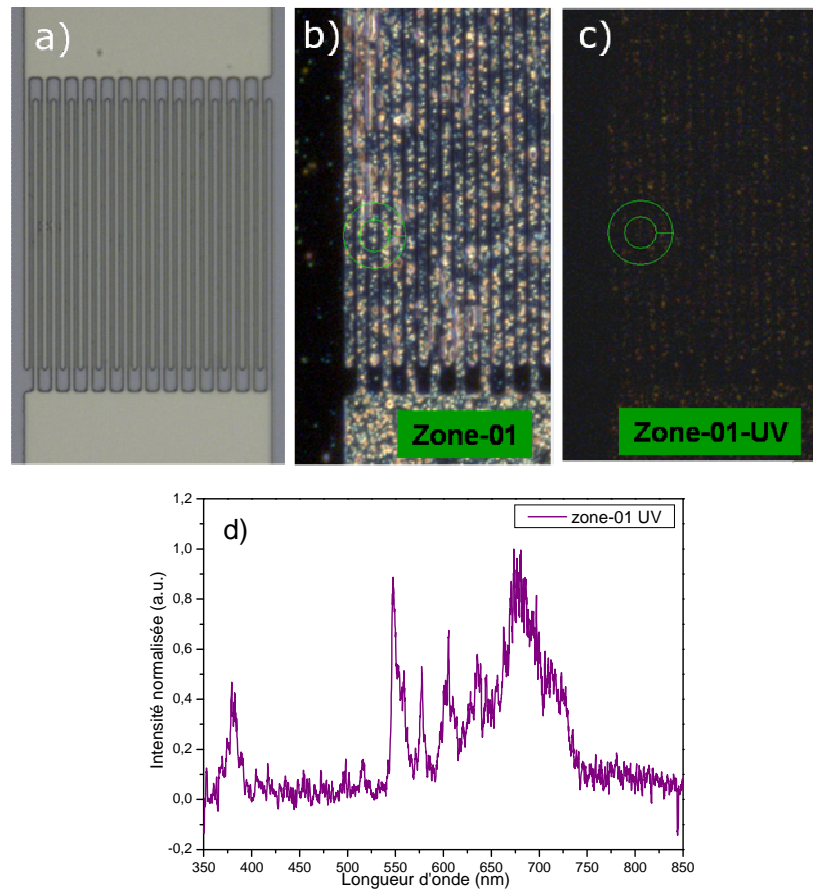


Figure III-19: a) Image optique des électrodes interdigitées avant le dépôt de NRs de CdSe 8x80nm. Eclairage des électrodes par b) LB et c) UV. d) Réponse optique de la zone visée sous éclairage UV.

Le signal d'émission est – encore une fois – très bruité, par rapport au signal des NRs de CdSe@CdS, mais on reconnaît le signal dû à la photoluminescence des NRs de CdSe 8x80 nm, bien que leur rendement quantique de fluorescence soit faible (< 5%).

III-9 Spectroscopie de nanorods de CdS@CdS déposés sur des électrodes interdigitées

Lorsque on éclaire avec une lampe UV des électrodes interdigitées de gap 1,8 μm sur lesquelles on a laissé évaporer une goutte de nanorods CdSe@CdS, on retrouve uniquement le signal du à leur émission (Figure III-20c) :

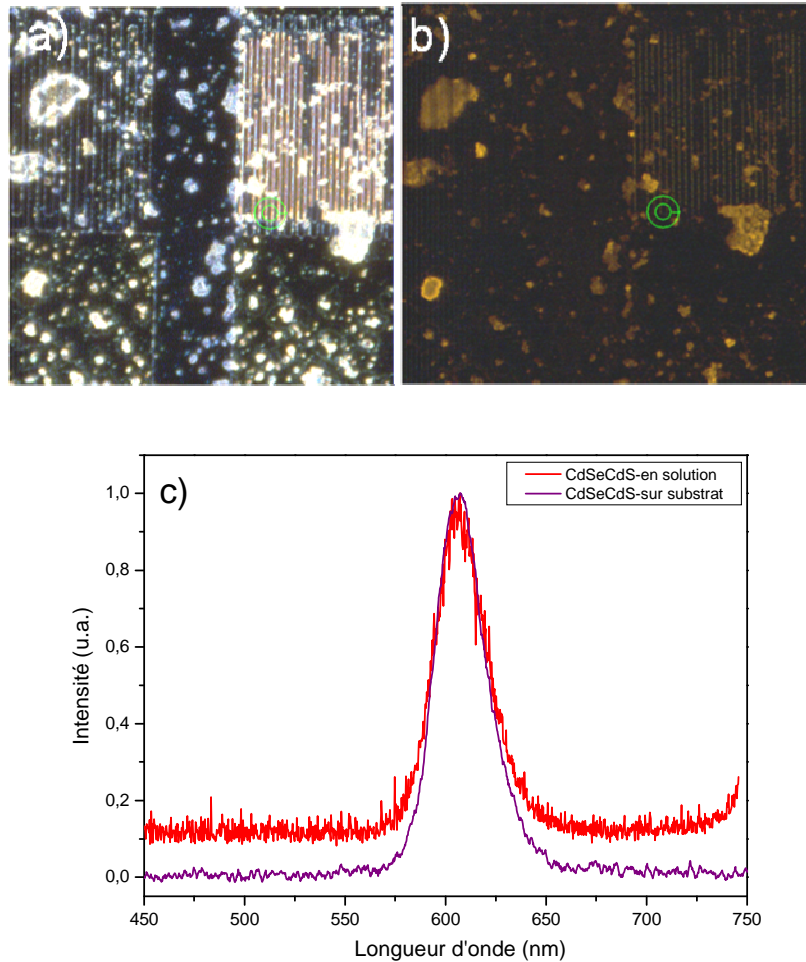


Figure III-20: Images optiques des électrodes interdigitées avec le dépôt de NRs de CdSe@CdS, éclairées par a) LB et b) UV. c) Réponse optique de la zone visée sous UV, et comparaison avec l'émission des nanorods en solution.

Cette observation est confirmée lorsqu'on superpose le spectre d'émission enregistré sur substrat avec celui des NRs en solution. Le pic d'émission coïncide dans les deux cas, ce qui confirme qu'il est possible de repérer les NRs de CdSe@CdS sur un substrat complexe comme celui des électrodes interdigitées, sans avoir la contribution de l'or et de la silice. La qualité optique de cette hétérostructure est à la base de ce repérage.

III-10 Conclusion

En conclusion de ce chapitre, nous avons montré les différentes étapes de lithographie optique pour fabriquer les électrodes interdigitées, qui vont être utilisées dans le chapitre suivant. L'intérêt de ces structures interdigitées réside dans le fait qu'il est possible de suivre l'effet de l'application d'une tension continue dans le canal (où le champ électrique est uniforme) ou à l'extrémité des pointes (où le champ électrique n'est pas uniforme). Afin de réaliser l'assemblage de NRs entre ces électrodes, deux dispositifs d'assemblage ont été mis en place : (i) un dispositif qui se sert de la technique du micro-cablage pour connecter électriquement les électrodes d'intérêt à un support externe ; (ii) un dispositif équipé d'un système de micro-pointes, qui permet directement l'application des tensions voulues par simple contact des pointes sur le substrat. Cette deuxième technique garantit l'application parallèle et simultanée de plusieurs champs électriques avec une seule tension, car les électrodes interdigitées se différencient par leur *gap*. Cela explique la versatilité de la technique, qui est aussi rapide et stable. Enfin, la troisième partie du chapitre illustre en détail le montage optique pour réaliser la spectroscopie de nanoparticules sur un substrat. Ces expériences montrent qu'il est possible de réaliser la spectroscopie des NRs de CdSe 8x80nm sur substrat en choisissant de travailler en champ sombre; en même temps il est beaucoup plus facile de détecter l'émission de CdSe@CdS entre des électrodes interdigitées, grâce à l'exceptionnel rendement quantique de fluorescence de ces systèmes. En perspective, il serait intéressant de détecter l'émission des nanorods après chaque assemblage assisté par forces électriques, et de corrélérer le signal d'émission à une image MEB, pour étudier s'il y a effectivement des différences entre les assemblages ordonnés et désordonnés, surtout en faisant varier la polarisation de la lumière. Pour ce qui concerne les nanorods de CdSe, on s'attend à une meilleure réponse optique par les NRs de 5,5x25 nm ou de 4x21nm. D'ailleurs, ces derniers font l'objet de l'assemblage assisté par forces électriques développé dans le Chapitre IV, et les analyses spectroscopiques de ces assemblages sont en cours.

Bibliographie

¹⁴² Lacombat, M. Equipements optiques pour la fabrication microélectronique

¹⁴³ Sekatskii, S. K.; Dietler, G.; Letokhov, V. S., Single molecule fluorescence resonance energy transfer scanning near-field optical microscopy. *Chemical Physics Letters* **2008**, 452, (1-3), 220-224.

¹⁴⁴ Koberling, F.; Mews, A.; Philipp, G.; Kolb, U.; Potapova, I.; Burghard, M.; Basche, T., Fluorescence spectroscopy and transmission electron microscopy of the same isolated semiconductor nanocrystals. *Applied Physics Letters* **2002**, 81, (6), 1116-1118.

¹⁴⁵ Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E.; Depovere, P. Traité de chimie organique, Editeur De Boeck, Bruxelles (**2004**).

Chapitre IV :

Assemblage des nanocristaux anisotropes par application d'un champ électrique externe



Senza Titolo – Dessin de Tullio Pericoli- 1996

IV-1 Principe : théorie de l'électrocinétique des nanoparticules

Dans cette partie nous étudions la migration des nanoparticules en solution colloïdale sous l'action d'un champ électrique. Le domaine de l'électrocinétique est de plus en plus utilisé pour manipuler les nano-objets, dont les nanocristaux sont partie intégrante. Le mot électrocinétique résume la présence simultanée de deux effets : les phénomènes de mouvement et ceux électriques. Parmi les phénomènes électrocinétiques existants, deux sont souvent confondus :

- 1) l'électrophorèse, EP, qui indique la réponse d'une particule chargée plongée dans un champ électrique (uniforme ou non). La direction du mouvement dépend à la fois de la charge de la particule et du sens du champ électrique, et ce phénomène est observable avec des particules de toute taille.
- 2) La diélectrophorèse, DEP, qui correspond à un mouvement de translation d'une particule à cause des effets de polarisation dans un champ électrique non-uniforme. Le mouvement de la particule étudiée est indépendant du signe du champ électrique appliqué, et la diélectrophorèse peut être AC (si le champ électrique est alternatif) ou DC (si le champ électrique est continu).

La première différence entre l'électrophorèse et la diélectrophorèse est que la diélectrophorèse ne nécessite pas d'une particule chargée. Il s'agit de la manipulation de particules neutres par le biais d'un champ électrique non-uniforme sur un moment dipolaire induit. Une autre différence par rapport à l'EP est que la DEP est un phénomène proportionnel à la taille de la particule : plus celle-ci est importante, plus le phénomène sera facilement observable. La force de diélectrophorèse s'exprime selon le formalisme de Clausius-Mossotti :

$$\vec{F}_{\text{DEP}} = \frac{3}{2} \nu \epsilon_1 \text{Re}(f_{\text{CM}}) \vec{\nabla} |\vec{E}|^2 \quad (1)$$

La diélectrophorèse est sensible aux propriétés diélectriques de la particule et du milieu dans lequel elle se trouve, et cela parce que le facteur de Clausius-Mossotti f_{CM} contient les permittivités de la particule et du milieu (le solvant).

Dans le paragraphe suivant, nous allons détailler l'interaction des nanocristaux avec un champ électrique DC, au centre des études dans le cadre de cette thèse.

IV-2 Interactions entre le champ électrique et les NRs

Lorsqu'on parle de nanoparticules, il faut se rappeler qu'elles peuvent être chargées ou neutres. Nous allons discuter séparément les deux cas, en présence d'un champ électrique (i) uniforme ou (ii) non uniforme. Pour nos électrodes interdigitées soumises à un champ électrique continu il convient de distinguer deux zones (Figure IV-1) :

- la première zone entre les électrodes où le champ électrique est uniforme, puisque la distance entre les électrodes est identique.
- la deuxième zone au niveau des pointes où le champ électrique n'est pas uniforme, puisque les distances entre la pointe et l'électrode varient (Figure IV-1b). Un gradient spatial s'instaure. Plusieurs cas peuvent être considérés :

- **Nanoparticules non chargées dans un champ uniforme**

Lorsque des particules neutres, possédant un moment dipolaire permanent (cf. IV-2.1), sont soumises à l'action d'un champ électrique uniforme, les deux pôles du dipôle intrinsèque subissent l'action d'une

force égale et opposée. Cela génère un moment de torsion, mais non de translation/migration des particules. Ce comportement est illustré dans la Figure IV-2.

- **Nanoparticules non chargées dans un champ non uniforme**

En présence d'un champ électrique non uniforme, au moment de torsion s'ajoute le mouvement des particules. Ce phénomène de translation est la diélectrophorèse, même si le champ électrique est continu.

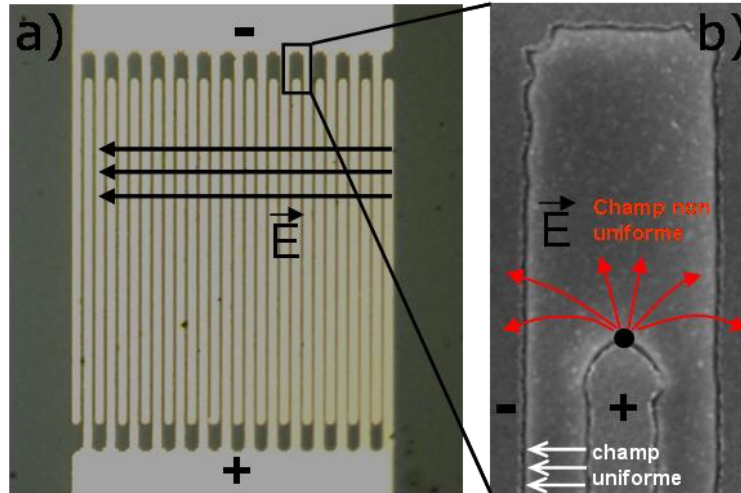


Figure IV-1: (a) Représentation des quelques lignes de champ électrique à travers l'électrode interdigitée. Elles indiquent l'orientation d'un champ électrique uniforme généré entre chaque électrode. (b) Au niveau des pointes le champ électrique n'est pas uniforme, contrairement au champ dans le canal.

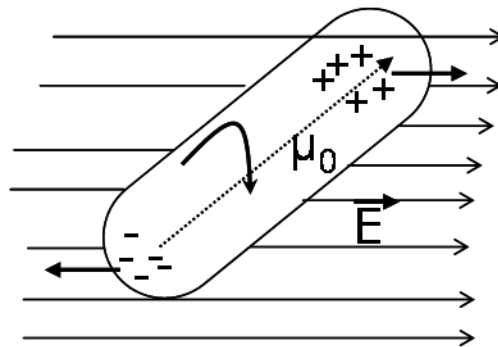


Figure IV-2: Un dipôle électrique permanent peut s'orienter selon les lignes d'un champ électrique uniforme.

- **Nanoparticules chargées dans un champ uniforme ou non uniforme**

En présence d'un champ électrique uniforme ou non uniforme, des nanoparticules chargées en solution peuvent être sujettes à l'électrophorèse. Les particules migrent vers l'électrode de charge opposée, par attraction coulombienne, et elles s'accumulent sur cette électrode.

IV-2.1 Le moment dipolaire

Rappelons ici que les NRs de CdSe possèdent une structure wurtzite, dans laquelle chaque atome de Cd est entouré de quatre atomes de Se, et vice-versa. La Figure IV-3 illustre l'empilement des tétraèdres résultants, de type ABAB selon l'axe c ^[146]. Cette structure est non-centrosymétrique, ce qui implique l'existence d'un moment dipolaire permanent.

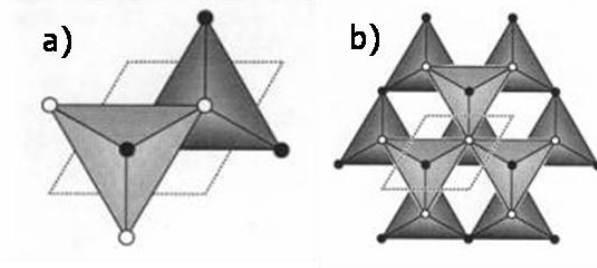


Figure IV-3: (a) Empilement de type AB pour deux tétraèdres dans la structure wurtzite. (b) Les tétraèdres sont pivotés de 180° par rapport à l'axe c entre deux plans consécutifs ^[146].

Le moment dipolaire permanent (ou intrinsèque) peut être *mesuré* pour des nanocristaux en solution à l'aide de la technique de biréfringence électrique transitoire, ou *calculé* à l'aide du formalisme de Blanton ^[112] :

$$\mu_0 = 3eX \frac{\epsilon_{\text{solvant}}}{2\epsilon_{\text{solvant}} + \epsilon_{\text{NR}}} \quad (2)$$

Où e désigne la charge électronique ($1.6 \times 10^{-19} \text{C}$) et $\epsilon_{\text{solvant}}$, ϵ_{NR} les permittivités du solvant et des NRs.

La constante diélectrique du toluène $\epsilon_{\text{solvant}} = 2.4$, la constante diélectrique du CdSe massif selon l'axe c , $\epsilon_{\text{NR}} // = 10.2$ ^[147]. X désigne une dimension caractéristique de l'objet. Dans le cas de nanocristaux sphériques $X = r$, qui désigne le rayon de la sphère ^[112]. Dans notre cas, l'objet est sous forme de nanobâtonnet. Pour avoir une estimation de μ_0 , nous définissons X comme la moyenne des deux dimensions caractéristiques de l'objet : son rayon r et sa demi-longueur $L/2$, c'est-à-dire $X = (r + L/2)/2$. Le moment dipolaire μ_0 est estimé à 128 Debye pour les NRs de CdSe $4 \times 21 \text{ nm}$.

Une corrélation directe entre μ_0 et le volume de l'objet, V , est donnée par la relation suivante ^[148] :

$$\mu_0 (\text{Debye}) = 1.27 \frac{3\epsilon_{\text{solvant}}}{2\epsilon_{\text{solvant}} + \epsilon_{\text{NR}}} V (\text{nm}^3) \quad (3)$$

Cette formule a été développée en considérant des valeurs expérimentales de moment dipolaire pour des nanoparticules sphériques. Dans notre cas le nanorod est assimilé à un cylindre (avec $V = \pi r^2 L$). Le moment dipolaire μ_0 est estimé alors à 143 Debye pour les NRs de CdSe $4 \times 21 \text{ nm}$.

Ces deux valeurs calculées pour les NRs de CdSe $4 \times 21 \text{ nm}$ sont en accord avec la mesure (126 ± 37 Debye) du moment dipolaire intrinsèque des nanorods de CdSe $3.8 \times 21 \text{ nm}$ ^[118]. Le graphe suivant, qui trace le moment dipolaire en fonction du volume, a été obtenu à partir des valeurs mesurées reportées dans la littérature, auxquelles ont été ajoutées les valeurs calculées pour nos NRs de CdSe $4 \times 21 \text{ nm}$, $9 \times 14 \text{ nm}$, $5,5 \times 25 \text{ nm}$ et $8 \times 80 \text{ nm}$ utilisant les équations (2) et (3). Le solvant considéré dans ce calcul est

le même que celui utilisé pour la mesure des moments dipolaires, c'est-à-dire le cyclohexane ($\epsilon_{\text{solvant}}=2.02$)^[118].

Comparé à la droite de régression linéaire tracée pour les nanorods mesurés^[118], le calcul du moment dipolaire selon l'équation (2) sous-estime la valeur mesurée, alors qu'il est surestimé dans l'équation (3). En effet ces équations ont été formulées pour des nanoparticules sphériques. Nous allons donc considérer le moment dipolaire de nos NRs à partir de la droite de régression linéaire, puisqu'elle a été tracée à partir des seules données sur les nanorods existantes dans la littérature. Le moment dipolaire μ_0 est estimé alors à **~90 Debye** pour les NRs de CdSe **4x21nm**, et à **~990 Debye** pour les NRs de CdSe **8x80 nm**.

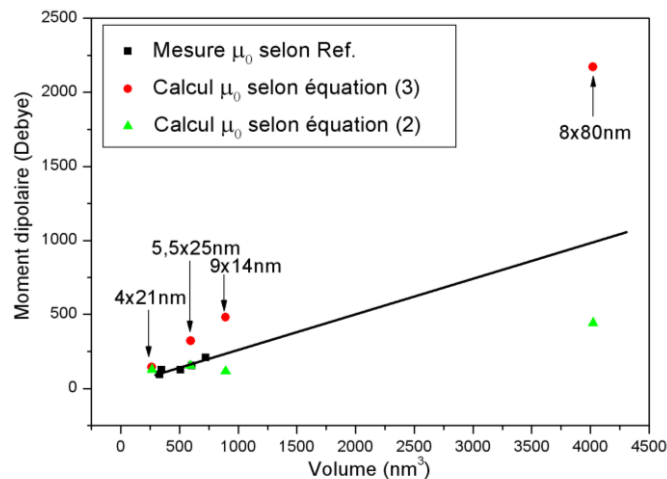


Figure IV-4: Moment dipolaire en fonction du volume pour les nanorods de CdSe.

IV-2.2 La polarisation et la pyroélectricité

La structure wurtzite du CdSe est polaire, elle présente notamment une polarité « métal » selon la direction $[0001]$, quand la surface se termine par des cations de cadmium (II), et une polarité sélénium selon la direction $[000\bar{1}]$ quand la surface se termine par des anions de sélénium (Figure IV-5) :

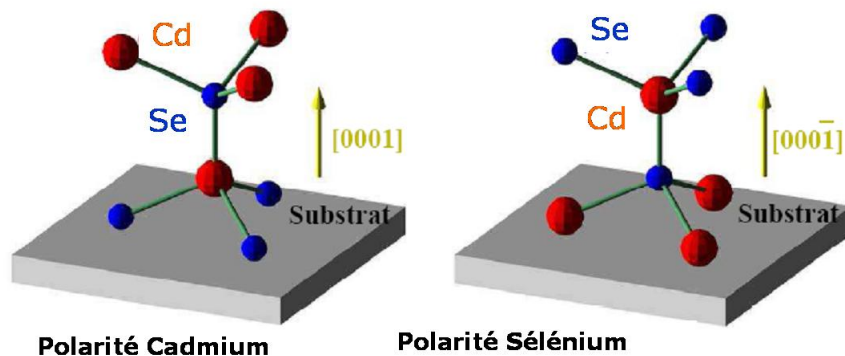


Figure IV-5: Polarité du CdSe selon les directions cristallographiques $\langle 0001 \rangle$ et $\langle 000\bar{1} \rangle$ dans la structure wurtzite.

Il est possible d'exprimer la polarisation interne P_0 à partir du moment dipolaire permanent μ_0 [112]:

$$P_0 = \frac{\mu_0(2\epsilon_{\text{solvant}} + \epsilon_{\text{NR}})}{4\pi r^3 \epsilon_{\text{solvant}}} \quad (4)$$

La polarisation est une grandeur physique macroscopique utilisée dans l'étude des propriétés des matériaux diélectriques. Elle désigne la densité de dipôles électriques, et son unité dans le Système International est le C/m². Dans un diélectrique parfait, il n'existe pas de charges électriques libres. En particulier, un champ électrique appliqué ne provoque pas de courant électrique. Mais les charges électriques localisées sont susceptibles de se déplacer sur des petites distances ou de vibrer sous l'influence d'un champ électrique : il y a alors apparition d'une polarisation. La polarisation peut être spontanée ou induite par un champ électrique.

Le CdSe wurtzite présente une polarisation interne spontanée aussi bien dans le cristal massif, que dans les nanocristaux, de l'ordre de 0,2-0,6 μC/cm². La polarisation spontanée est le résultat de la somme des moments dipolaires présents dans chaque cellule unitaire du cristal. Une autre caractéristique du CdSe wurtzite est qu'il fait partie des matériaux pyroélectriques. La pyroélectricité est la propriété d'un matériau dans lequel un changement de température ΔT (°K) entraîne une variation de la polarisation électrique ΔP (C/m²), selon la relation [149] :

$$\Delta P = p \Delta T \quad (5)$$

où p désigne le coefficient pyroélectrique (Cm⁻²K⁻¹) du matériau. Pour le CdSe, Berlincourt et ses collègues [150] donnent une valeur de $p = 3,48 \times 10^{-4}$ μCm⁻²K⁻¹. La plus grande partie de l'effet pyroélectrique provient de la dilatation thermique du matériau. En effet, lorsqu'on élève la température, la polarisation permanente du matériau diminue [151]. Un matériau piézoélectrique est nécessairement non-centrosymétrique ; un matériau pyroélectrique est piézoélectrique et un matériau ferroélectrique est pyroélectrique (Figure IV-6). Il est important de remarquer que la structure wurtzite est non-centrosymétrique, piézoélectrique et pyroélectrique. Au contraire, la structure zinc blende est non-centrosymétrique et non pyroélectrique, comme illustré dans le Tableau 1 [152].

La propriété de piézoélectricité caractérise un matériau qui présente le phénomène suivant : une polarité électrique est induite lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique, et il se déforme lorsqu'il est soumis à un champ électrique [153]. Cependant, cet effet ne peut être observé que si la contrainte mécanique ou le champ électrique sont appliqués selon des directions cristallographiques bien définies. Un matériau ferroélectrique est caractérisé par le fait que la polarisation spontanée peut être inversée sous l'effet d'un champ électrique appliqué [154]. Cependant, contrairement aux propriétés de pyroélectricité et piézoélectricité, aucune considération structurale ne permet de prédire la ferroélectricité d'un matériau. Elle peut être démontrée que par le tracé expérimental du cycle d'hystérésis, obtenu en faisant varier la polarisation en fonction du champ électrique appliqué [153].

Pour ce qui concerne l'hétérostructure CdSe sphérique@CdS allongé, on a déjà vu (cf. Chapitre II-1.4) qu'une polarisation piézoélectrique est induite par le désaccord du paramètre de maille entre les deux matériaux (~3,8%) et par des constantes piézoélectriques élevées. Des calculs théoriques ont montré que la polarisation spontanée – liée à la structure cristalline wurtzite – est négligeable par rapport à la polarisation piézoélectrique [104]. L'existence de ce champ électrique interne modifie la structure électronique des bandes de valence et de conduction, il faut donc tenir compte de cette propriété lorsqu'on étudie le comportement des NRs de CdSe@CdS sous forces électriques externes.

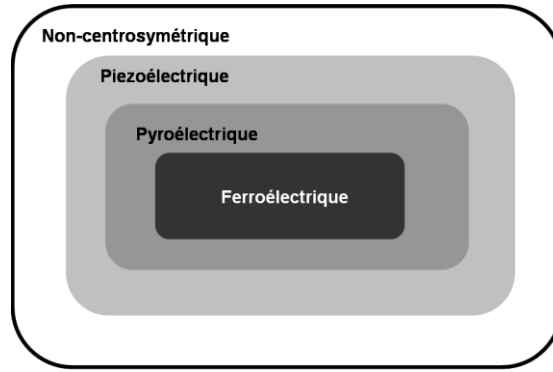


Figure IV-6: Schéma représentant la classification des matériaux pyro/piézo et ferro électricques.

Table I. The 32 Crystallographic Point Groups Arranged by Crystal Systems

Crystal system	Symbol		Pyroelectric	Piezoelectric	Centrosymmetric
	International	Schoenflies			
Triclinic	1	C ₁	✓	✓	
	$\bar{1}$	C ₁			✓
Tetragonal	4	C ₄	✓	✓	
	$\bar{4}$	S ₄		✓	
	4/m	C _{4h}			✓
	422	D ₄		✓	
	4mm	C _{4v}	✓	✓	
	$\bar{4}2mm$	D _{2d}		✓	
	4/mmm	D _{4h}			✓
Hexagonal	6	C ₆	✓	✓	
	$\bar{6}$	C _{3h}		✓	
	6/m	C _{6h}			✓
	622	D ₆		✓	
	6mm	C _{6v}	✓	✓	
	$\bar{6}m2$	D _{3h}		✓	
	6/mmm	D _{6h}			✓
Monoclinic	2	C ₂	✓	✓	
	m	C _s	✓	✓	
	2/m	C _{2h}			✓
Orthorhombic	222	D ₂		✓	
	mm2	C _{2v}	✓	✓	
	mmm	D _{2h}			✓
Trigonal	3	C ₃	✓	✓	
	$\bar{3}$	S ₆			✓
	32	D ₃		✓	
	3m	C _{3v}	✓	✓	
	$\bar{3}m$	D _{3d}			✓
Cubic	23	T		✓	
	m3	T _h			✓
	432	O			
	$\bar{4}3m$	T _d		✓	
	m3m	O _h			✓

Tableau 1: Les 32 groupes ponctuels cristallins classifiés selon leur propriétés de pyroélectricité et piézoélectricité. La structure wurtzite (group 6mm) est pyroélectrique et piézoélectrique ; la structure zinc blende (group $\bar{4}3m$) est seulement piézoélectrique ^[152].

IV-2.3 Partie expérimentale

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le comportement des nanorods semi-conducteurs préalablement synthétisés sous un champ électrique externe. Plusieurs paramètres ont été explorés, notamment la valeur nominale du champ électrique, la concentration des nanorods, le solvant, le temps d'évaporation, la présence ou l'absence d'irradiation UV. Le Tableau 2 résume les valeurs de chaque paramètre expérimental.

Nanorods	Concentration (mg/mL)	Solvant	Champ électrique (V/m) DC	Temps d'Evaporation (sec)	UV
CdSe 4x21nm	0,5	toluène	$2,8 \times 10^5$; $2,8 \times 10^6$; $1,1 \times 10^7$; $2,24 \times 10^7$	6min	Oui/Non
CdSe 4x21nm	0,5	toluène	$2,24 \times 10^7$	30sec-60sec-180sec-évap	Oui
CdSe 4x21nm	5×10^{-3}	toluène	$2,24 \times 10^7$ entre électrodes nm ¹	180 sec	Oui/Non
CdSe 8x80nm	3,2	p-xylène	$1,1 \times 10^7$; $2,24 \times 10^7$	15min	Oui/Non
CdSe 8x80nm	3,2	toluène	$2,24 \times 10^7$	6min	Oui
CdSe@CdS 5x50nm	0,5	toluène	$2,24 \times 10^7$	6min	Oui/Non

¹ : électrodes fabriquées par lithographie à faisceau d'électrons (EBL), de taille nanométrique (nm)

Tableau 2: Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour déterminer leur influence sur l'assemblage des nanorods.

L'outil de caractérisation principal dans le cadre de cette étude est la microscopie électronique à balayage (MEB). Tous les résultats présentés dans ce chapitre ont été déterminés à partir des images MEB des assemblages au même grandissement avec le logiciel *ImageJ*. L'alignement des NRs a été étudié à la fois pour des NRs individuels et pour des paquets. Le paquet considéré est un ellipsoïde de taille 5x200nm, on estime que chacun contient 15 NRs 4x21nm. La statistique d'alignement est conduite dans des petits fagots de NRs, en effectuant au moins 30 mesures pour chaque condition. Les nanorods orientés perpendiculaires aux électrodes selon les lignes de champ électrique sont considérés comme *alignés*; ceux qui sont inclinés d'un angle supérieur à 45° par rapport aux lignes de champ électrique sont considérés comme *non-alignés*.

IV-3 Etude en fonction de la valeur nominale de champ électrique pour les nanorods de CdSe 4x21nm.

Dans un premier temps, l'orientation des nanorods de CdSe 4x21nm selon les lignes de champ électrique a été étudiée en fonction de l'intensité du champ électrique. Les assemblages ont tous été réalisés sur le même type d'électrode interdigitée, possédant un gap de 1,8 μm , à partir d'une solution de NRs de CdSe en toluène dont la concentration est 0,5mg/mL. L'application de tensions comprises entre 0,5V et 40V permet de faire varier le champ électrique local entre $2,8 \times 10^5$ V/m et $2,2 \times 10^7$ V/m. Les NRs ne s'alignent pas selon les lignes de champ électrique, pour aucune tension appliquée (Figure IV-7). Toutefois, à partir d'un champ électrique de $2,2 \times 10^7$ V/m, les NRs de CdSe s'accumulent sur l'électrode positive.

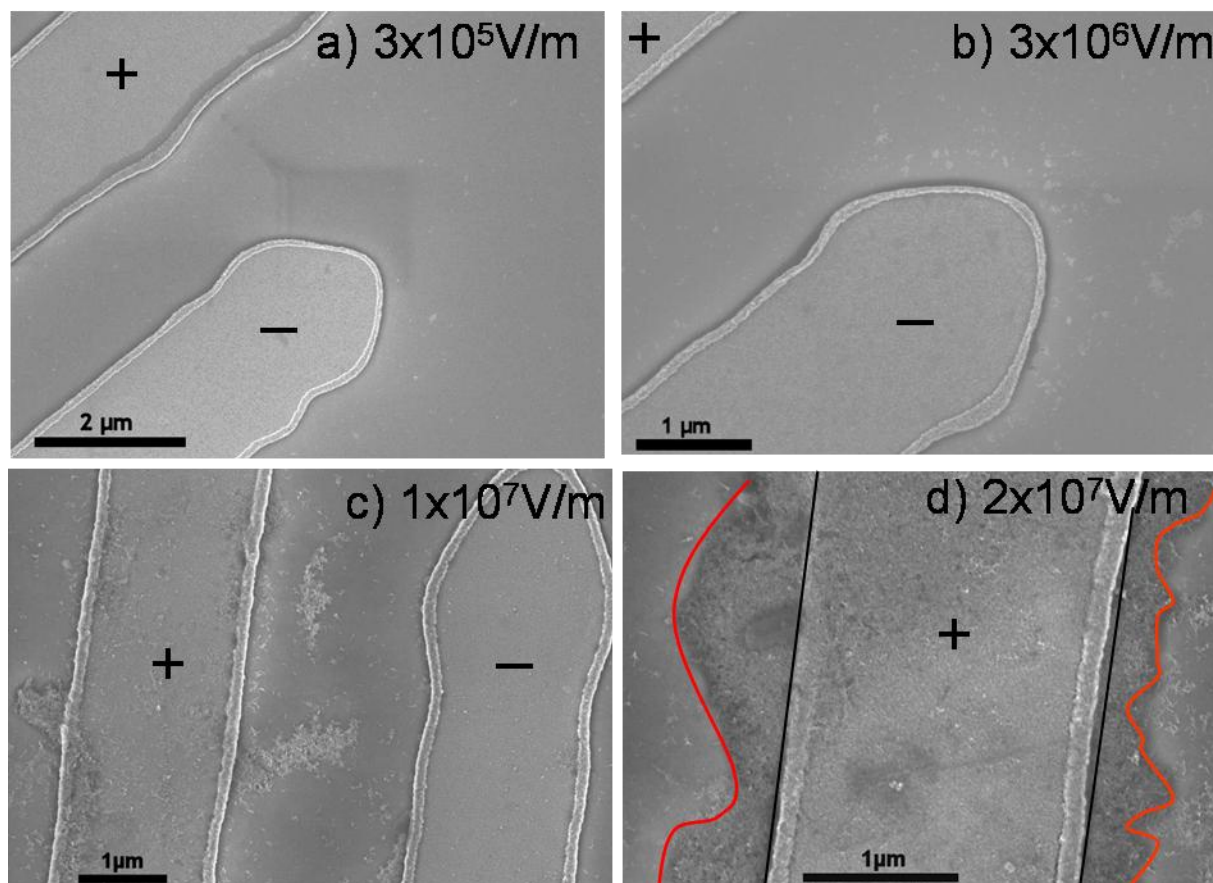


Figure IV-7: Clichés MEB des assemblages de NRs de CdSe 4x21nm en utilisant quatre champs électriques différents. a) $3 \times 10^5 \text{ V/m}$; b) $3 \times 10^6 \text{ V/m}$; c) $1 \times 10^7 \text{ V/m}$; d) $2 \times 10^7 \text{ V/m}$. Dans le dernier cas les NRs s'accumulent sur l'électrode positive.

IV-4 Etude en fonction du champ électrique en présence d'une source UV pour les nanorods de CdSe 4x21nm.

L'absorption de photons ayant une énergie plus grande que la largeur de bande interdite des NRs conduit à la formation des paires électron-trou (excitons), susceptibles d'interagir avec le champ électrique externe. Ainsi nous nous attendons que les NRs s'alignent selon les lignes de champ électrique en les irradiant simultanément avec de la lumière UV.

La Figure IV-8 représente le spectre de la lampe UV utilisée, comme il est reporté dans le manuel de la lampe *Efos Acticure*. On remarque plusieurs pics, dont celui à 365nm dans l'UV. Le faisceau éclaire le substrat à l'aide d'un montage optique stabilisé. La puissance d'irradiation mesurée qui est délivrée sur l'échantillon est de 155mW. L'assemblage des nanorods de CdSe 4x21nm est réalisé dans les mêmes conditions expérimentales de valeur de champ électrique, concentration et temps (qui coïncide avec l'évaporation du solvant) que précédemment, et en présence de l'excitation UV (Figure IV-9). Lorsque les NRs sont soumis à l'application simultanée d'une excitation UV (365nm) et d'un champ électrique de l'ordre de 10^7 V/m , les NRs s'alignent selon la direction du champ électrique. Plus le champ électrique augmente, plus le pourcentage de NRs alignés augmente. Autour de $2 \times 10^7 \text{ V/m}$, tous les NRs sont alignés (Figure IV-10).

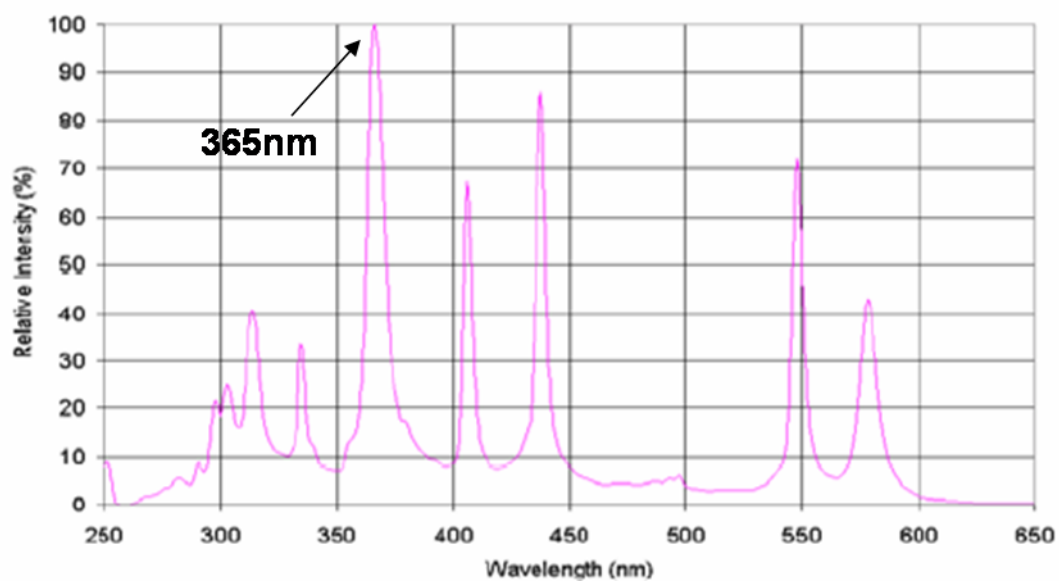


Figure IV-8: Spectre d'émission de la lampe UV utilisée pour irradier les échantillons pendant l'assemblage.

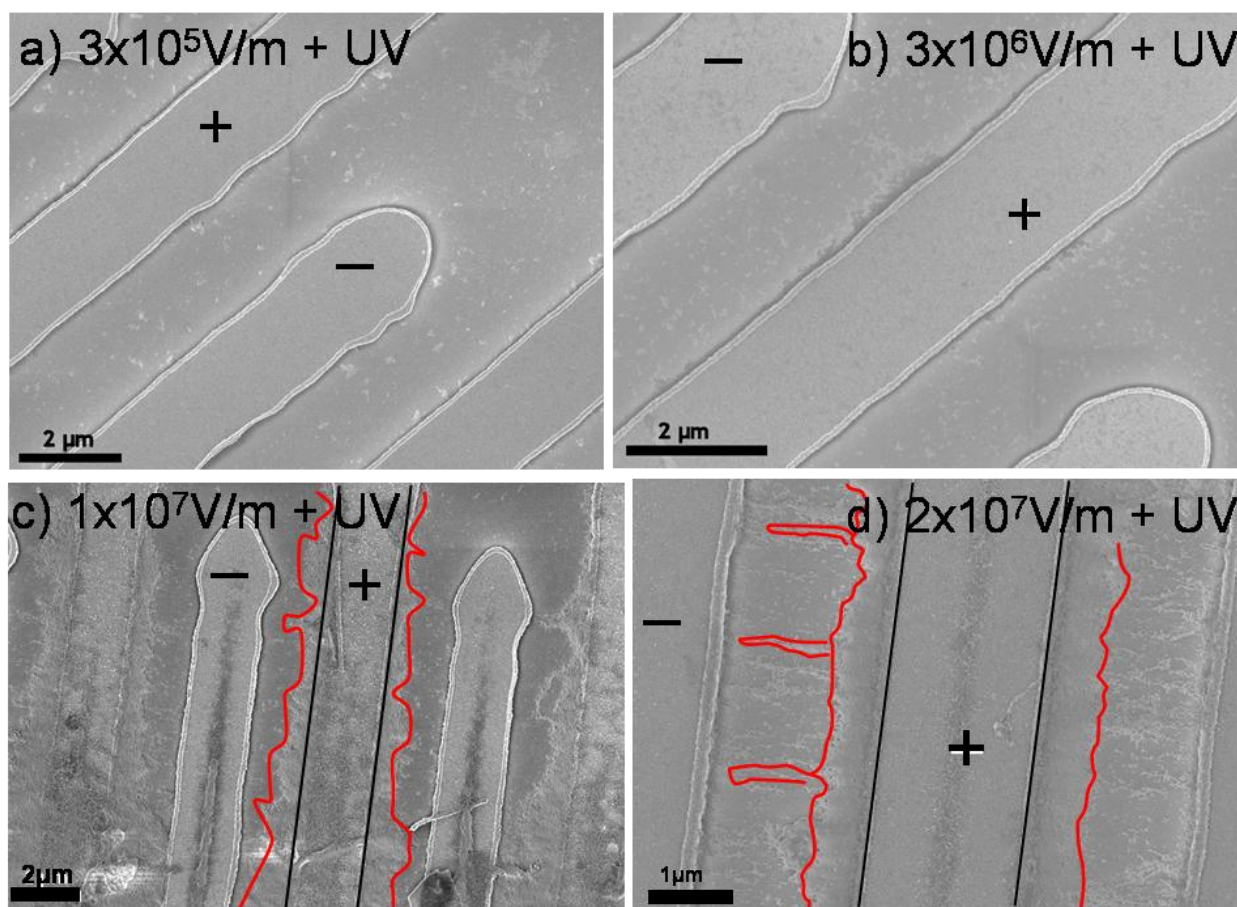


Figure IV-9: Clichés MEB des assemblages de NRs de CdSe 4x21nm à quatre champs électriques différents en présence de la lumière UV.

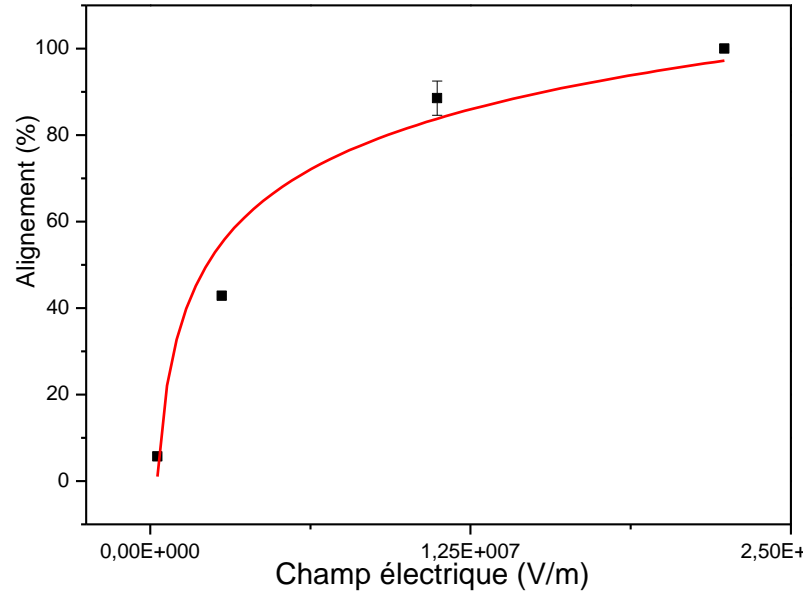


Figure IV-10: Pourcentage d'alignement en fonction du champ électrique pour des assemblages réalisés sous UV pour des nanorods de CdSe 4x21nm.

La Figure IV-11 montre une comparaison des assemblages conduits à $2 \times 10^7 \text{ V/m}$ *sans UV* ou *avec UV* à deux grossissements différents. Dans les deux cas, sans et avec irradiation UV, les nanorods s'accumulent sur l'électrode positive lorsque un champ électrique statique est appliqué. Ceci est mis en évidence sur la Figure IV-11a. Lorsqu'il y a l'application synergétique d'une excitation optique et électrique, les nanorods s'organisent également suivant les lignes de champ électrique (Figure IV-11b et Figure IV-11d). Ceci se vérifie tant entre les électrodes (Figure IV-12c), qu'au niveau des pointes (Figure IV-12a et b).

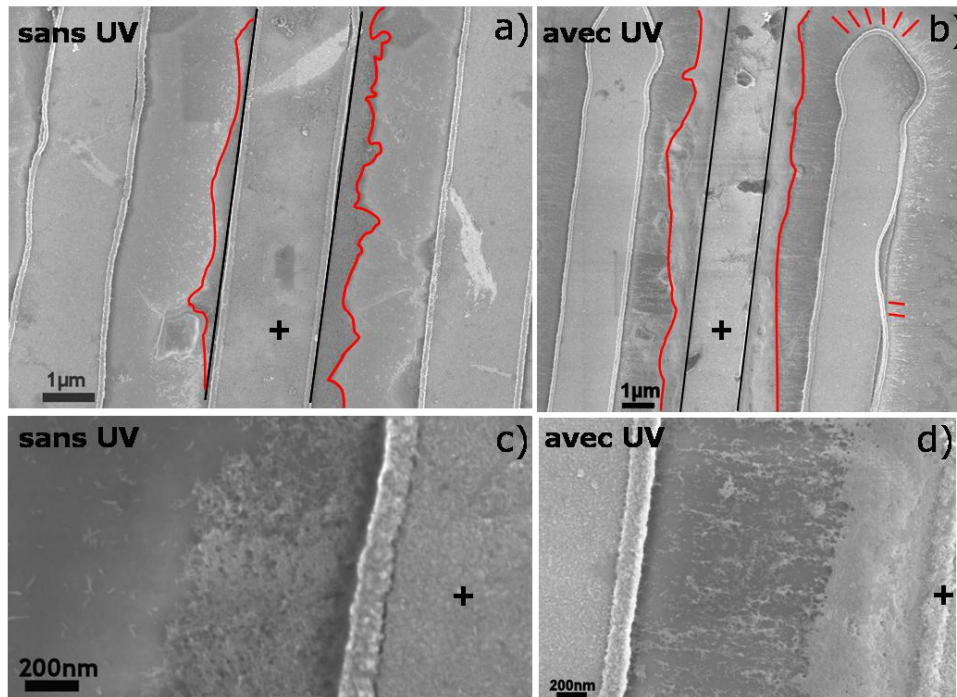


Figure IV-11: Images MEB des assemblages réalisés à (a) $2 \times 10^7 \text{ V/m}$ sans UV ; (b) $2 \times 10^7 \text{ V/m}$ avec UV ; (c) $2 \times 10^7 \text{ V/m}$ sans UV; (d) $2 \times 10^7 \text{ V/m}$ avec UV.

Dans la Figure IV-12c on ne peut pas distinguer les NRs individuels en ce qui concerne leur accumulation sur l'électrode positive. En effet, dans le canal de silice de $1,8\ \mu\text{m}$, les nanorods de CdSe $4 \times 21\text{nm}$ s'accumulent massivement sur l'électrode positive sur une distance d'environ 650nm . A partir de cette distance, les nanorods se disposent dans le canal perpendiculairement aux peignes et il est possible de les repérer à l'échelle individuelle. Les nanorods ne touchent pas l'électrode négative, dans aucun des clichés MEB, ils semblent en être repoussés.

L'assemblage est conduit jusqu'à l'évaporation totale du solvant, cela peut donc être à l'origine de la forte accumulation des nanorods le long des électrodes. Pour vérifier cette hypothèse, une étude en fonction du temps d'évaporation a été menée.

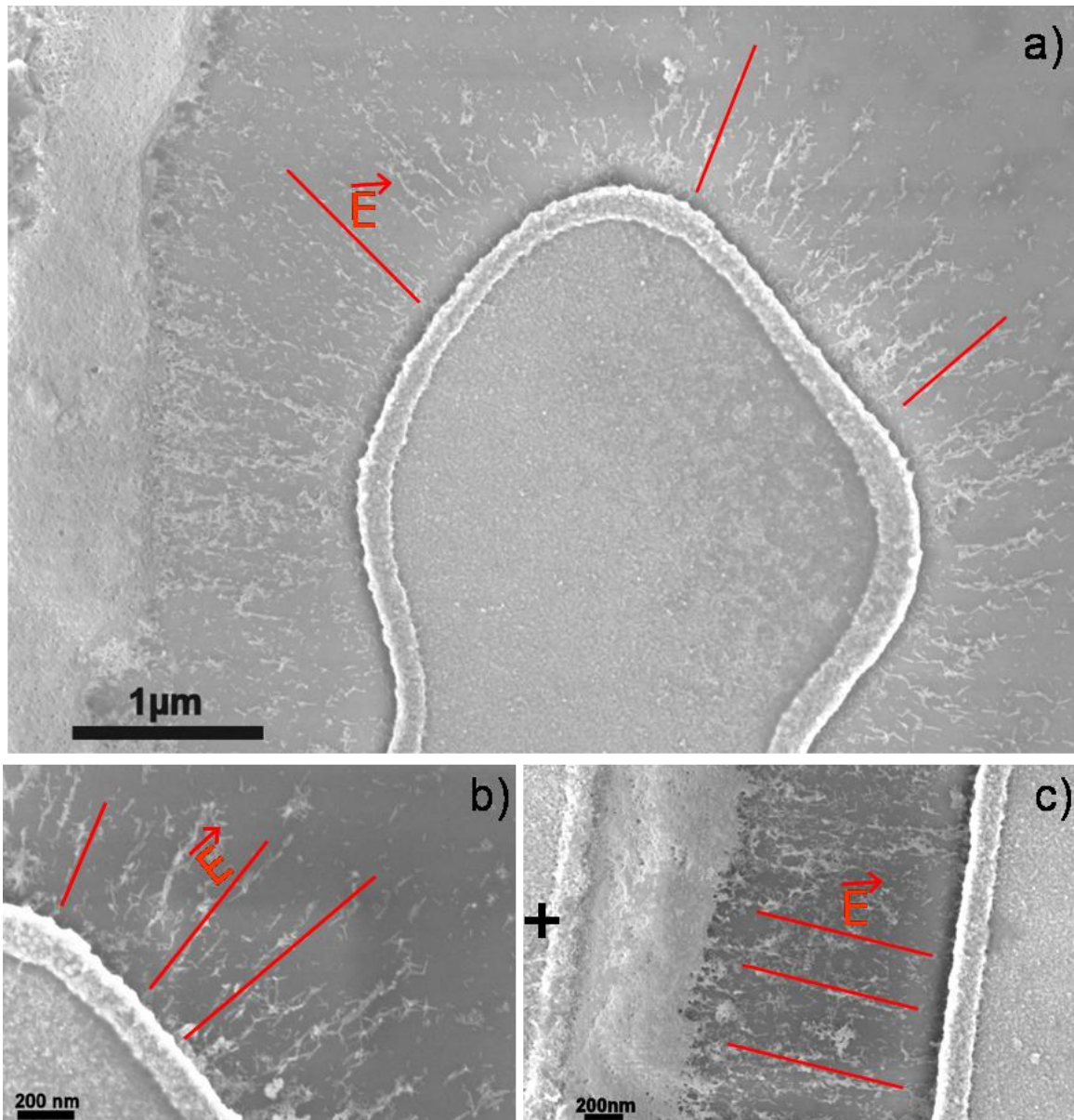


Figure IV-12: Assemblage réalisé en appliquant un champ électrique de $2,2 \times 10^7 \text{V/m}$ entre les peignes et en éclairant le substrat avec une source UV : a) et b) zone pointe ; c) zone entre les électrodes.

IV-5 Etude en fonction du temps d'évaporation

Dans cette expérience, les assemblages ont été conduits en présence de la source UV à *différents temps d'évaporation* (30sec, 1min, 3 min, 6min~au temps d'évaporation total du solvant), pour le même champ électrique – $2,2 \times 10^7 \text{ V/m}$ – et la même concentration $[0,5 \text{ mg/mL}]$ de NRs CdSe $4 \times 21 \text{ nm}$ en toluène.

La Figure IV-14 est une sélection d'images MEB qui illustre l'assemblage aux différents temps d'évaporation pour deux grossissements. Quelque soit le temps d'évaporation, les nanorods s'alignent tous selon les lignes de champ électrique. L'observation expérimentale montre que la population relative de nanorods perpendiculaires aux électrodes est fonction du temps d'évaporation. En particulier on remarque que les nanorods se positionnent d'abord dans la zone inter-électrode ($t=30 \text{ sec}$, 60 sec), et pour des temps supérieurs ($t=180 \text{ sec}$) autour des pointes. Ceci est mis en évidence sur la Figure IV-14 (a-d). En effet, dans la zone inter-électrode le champ électrique est plus fort qu'à l'extrémité des pointes. La Figure IV-13a montre le nombre de nanorods alignés en fagots par unité de surface en fonction du temps d'évaporation, tandis que la Figure IV-13b illustre le pourcentage d'alignement *versus* le temps d'évaporation. Pendant l'évaporation le nombre de nanorods alignés par unité de surface augmente linéairement, il atteint un maximum après 3 minutes, pour ensuite diminuer jusqu'à ce que l'évaporation du solvant est atteinte. Il faut souligner que la densité surfacique des agrégats *alignés* diminue lorsque tout le solvant s'évapore car une large partie du canal en silice (environ 650 nm) est rempli par une accumulation massive de nanorods, qui ne peut pas être comptabilisée sur ce graphe. Après 3 minutes on observe la densité surfacique de NRs alignés la plus élevée, sans accumulation sur l'électrode positive. De plus, lorsqu'on regarde le pourcentage d'alignement, il oscille entre 85% et 100%, des valeurs qui confirment la reproductibilité des mesures, car quelque soit le temps d'application du champ électrique et de la source UV, les NRs observés au MEB sont alignés.

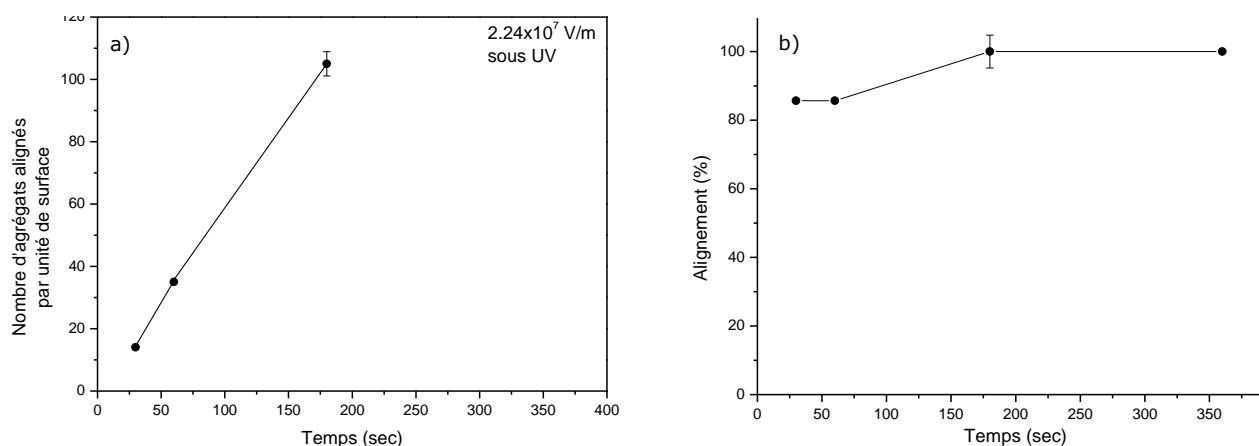


Figure IV-13: (a) Densité d'agrégats de CdSe $4 \times 21 \text{ nm}$ alignés par unité de surface en fonction du temps d'évaporation. Il est très difficile de compter le nombre d'agrégats après évaporation (360 secondes). (b) Pourcentage d'alignement en fonction du temps d'évaporation pour des NRs de CdSe $4 \times 21 \text{ nm}$ avec UV.

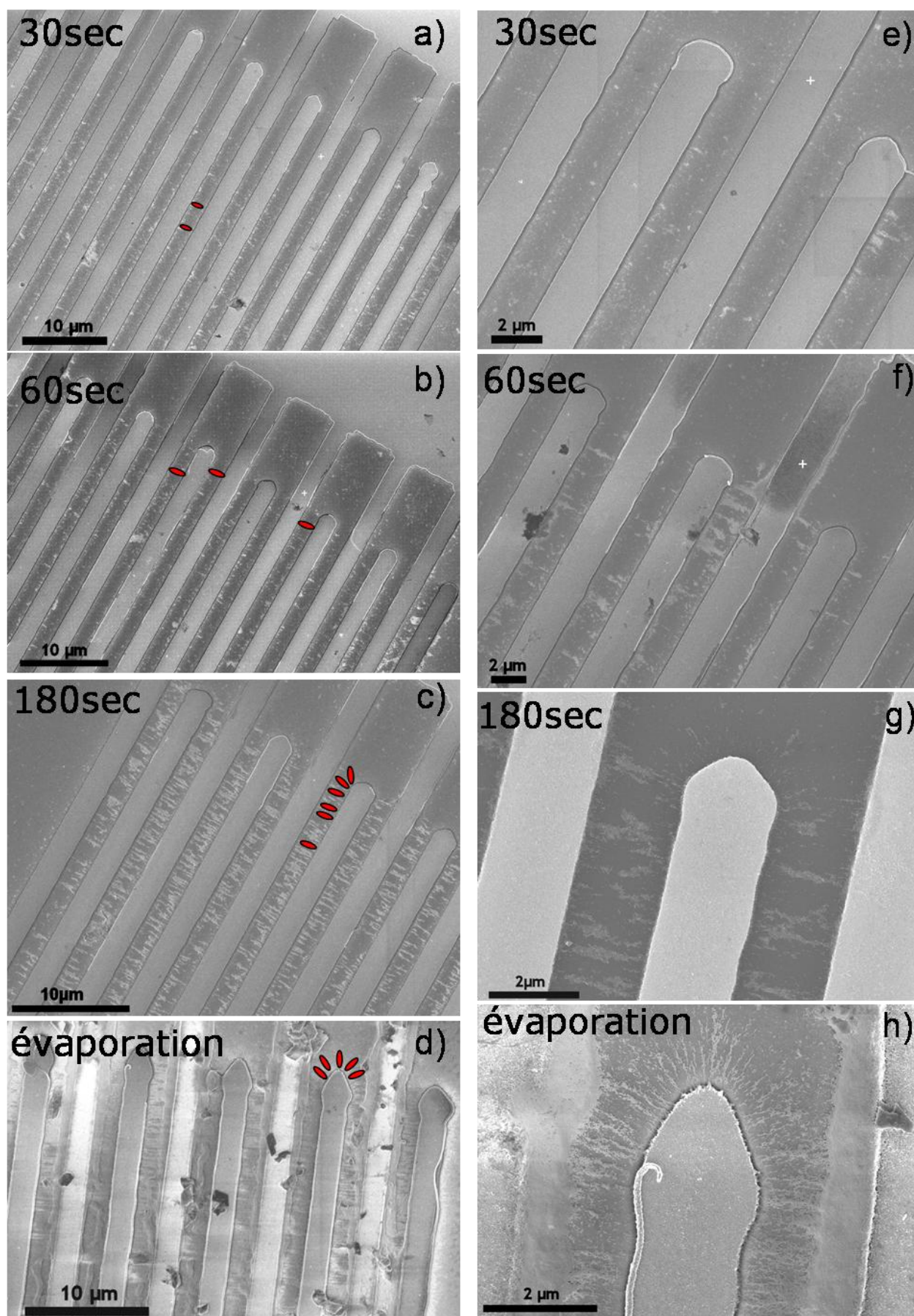


Figure IV-14: Images MEB des assemblages en fonction du temps d'évaporation (a)-(d) Grandissement 7000; les images (e)-(h) ont été prises à plus fort grandissement (30000).

IV-6 Etude en fonction de l'architecture

Cette étude vise à démontrer la faisabilité de l'assemblage guidé par des forces électriques externes pour des nanorods de CdSe entre des électrodes de taille nanométrique fabriquées par lithographie à faisceau d'électrons (*Electron Beam Lithography* EBL) dans la configuration « pointes en face ». L'assemblage est identique à celui réalisé pour des électrodes interdigitées pour les conditions expérimentales de champ électrique (2×10^7 V/m) et temps du meilleur alignement (3 min). La concentration n'est pas la même, car il faut tenir en compte que la zone inter-électrodes n'est pas aussi étendue que dans le cas d'une architecture interdigitée, on choisi de travailler avec une concentration [5×10^{-3} mg/mL]. Lorsqu'un champ électrique continu est appliqué en même temps que l'excitation optique, il est constaté un *piégeage* des nanorods dans la zone inter électrodes (Figure IV-15b). Le champ électrique entre les peignes est de 10^7 V/m, tandis que le champ électrique entre les électrodes en forme de pointe est de 10^8 V/m et l'assemblage est alors localisé.

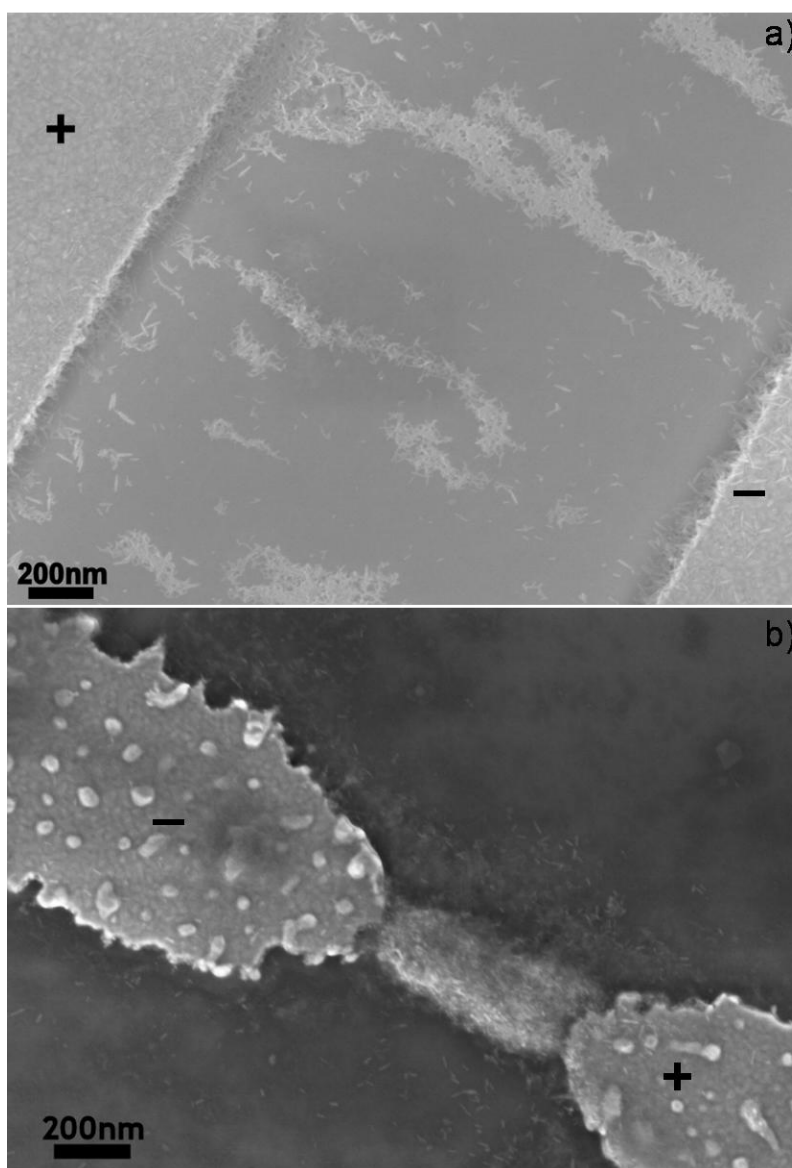


Figure IV-15: Comparaison entre l'assemblage conduit avec des électrodes interdigitées (a) et celui réalisé avec des électrodes en forme de pointe (b). La surface des électrodes fabriquées par *e-beam* présente un démouillage de l'or déposé, visible comme taches claires, qui ne compromet pas l'expérience.

IV-7 Etude en fonction du rapport de forme des nanorods : nanorods de CdSe 8x80 nm

L'assemblage des NRs 8x80nm a été réalisé sous UV dans la condition de champ électrique qui a montré le degré d'alignement plus élevé pour les NRs 4x21nm (cf. Figure IV-10 : $2,2 \times 10^7 \text{V/m}$) et pour un temps égal au temps d'évaporation du solvant. Cette étude vise à démontrer que le même type d'assemblage peut être réalisé avec des nanorods ayant un rapport de forme plus grand. On remarque (Figure IV-16) que les nanorods s'organisent toujours en fagots à l'échelle micrométrique, selon une direction préférentielle qui est celle des lignes de champ électrique. Les NRs s'accumulent préférentiellement sur l'électrode négative. Rappelons que les NRs avec un rapport de forme plus petit (NRs de CdSe 4x21nm) s'accumulent uniquement sur l'électrode positive lorsque le temps d'application du champ électrique correspond au temps d'évaporation. Les images (b) et (c) révèlent en détail les caractéristiques des ponts qui se créent entre deux électrodes consécutives : ils recouvrent le canal en silice sur une longueur de $1.7 \mu\text{m}$, l'épaisseur varie entre 200nm et 400nm.

Lorsqu'on parvient à observer les NRs individuellement dans le paquet, chaque nanorod n'est pas toujours aligné parallèlement au champ électrique. En effet, la dispersion en forme des NRs, c'est-à-dire la présence de tri- et tétrapodes, empêche leur alignement à l'échelle nanométrique (Figure IV-17). De plus, cette absence d'alignement des NRs individuels dans les fagots peut s'expliquer par la distance trop grande entre les électrodes. Cependant la formation des fagots génère un « macro-dipôle », et c'est l'interaction entre le « macro-dipôle » et le champ électrique externe qui favorise l'alignement à l'échelle micrométrique.

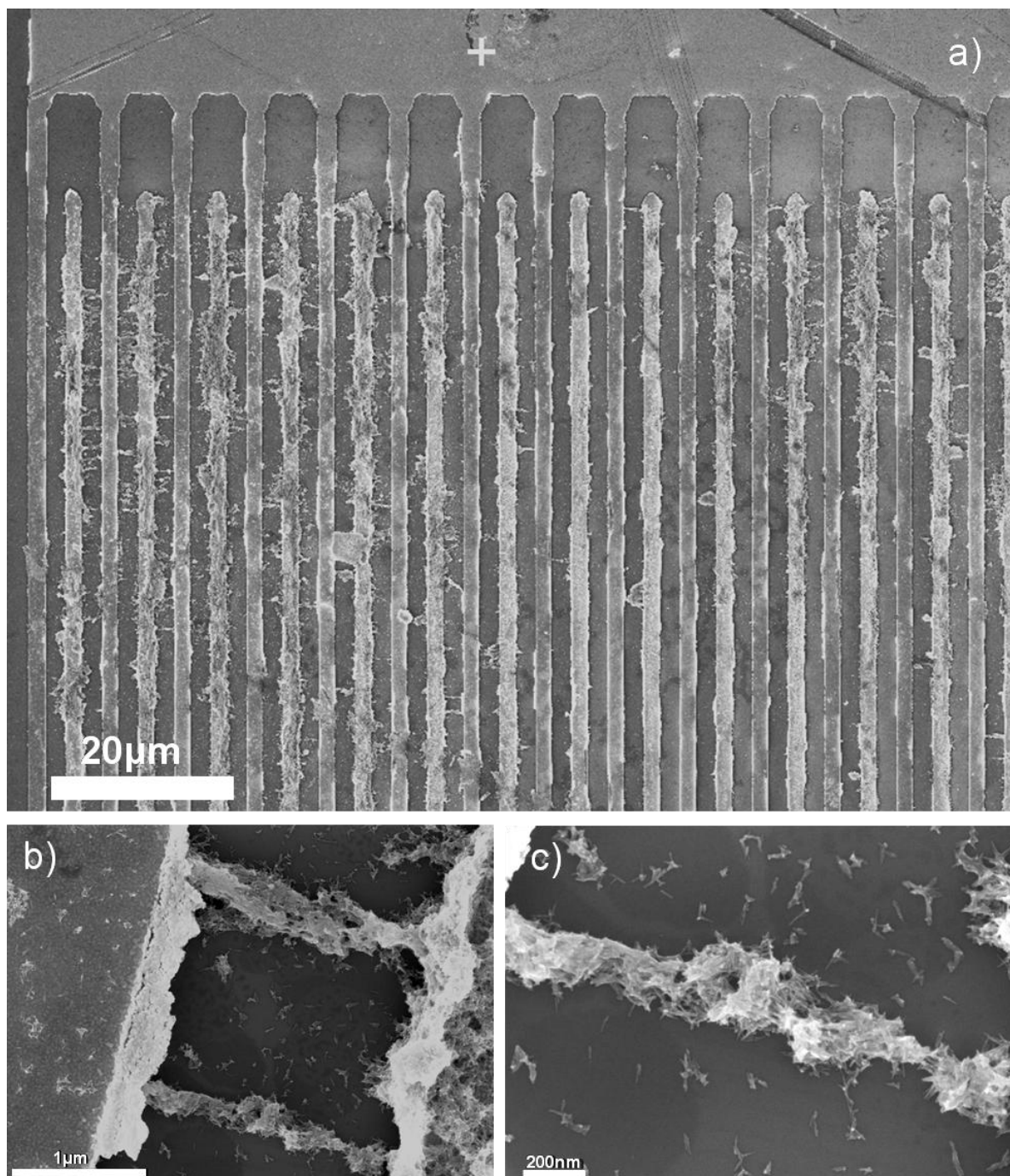


Figure IV-16: Assemblage de NRs de CdSe 8x80nm en toluène. Les conditions expérimentales sont 40V DC et lumière UV jusqu'à évaporation. (a) Image d'ensemble des électrodes interdigitées ; (b) et (c) Détails des ponts qui se forment entre les électrodes.

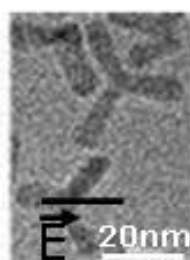


Figure IV-17: Image MET d'un tétrapode de CdSe avec la représentation du vecteur champ électrique E.

IV-8 Etude du rôle du solvant : toluène vs *p*-xylène

Afin de déterminer si la nature du solvant joue un rôle dans l'alignement des nanorods en fonction du champ électrique, l'assemblage des nanorods de CdSe 8x80nm a été conduit dans le *p*-xylène.

Le *p*-xylène est un solvant aux propriétés similaires à celles du toluène, mais le groupement méthyle supplémentaire cause une augmentation de la température d'ébullition de 111°C (toluène) à 138°C (*p*-xylène), ce qui va ralentir l'évaporation du solvant. En effet, plusieurs études ont montré que le temps est un paramètre essentiel pour l'assemblage. Des expériences conduites en atmosphère saturée [13, 14] ou en employant des solvants à haut point d'ébullition peuvent générer un degré d'ordre plus étendu. Le temps d'évaporation du *p*-xylène, ~15min, est deux fois et demi plus long que le temps d'évaporation du toluène, ~6min. Dans les deux cas l'évaporation demeure trop lente pour observer un effet Marangoni, cependant il faut prendre en compte les effets de capillarité au cours de l'assemblage.

Les assemblages ont été réalisés dans deux conditions de champ électrique qui ont montré l'alignement (cf. Figure IV-10 : $1 \times 10^7 \text{V/m}$ et $2 \times 10^7 \text{V/m}$) en présence de l'excitation UV pour les nanorods de CdSe 8x80 nm en *p*-xylène.

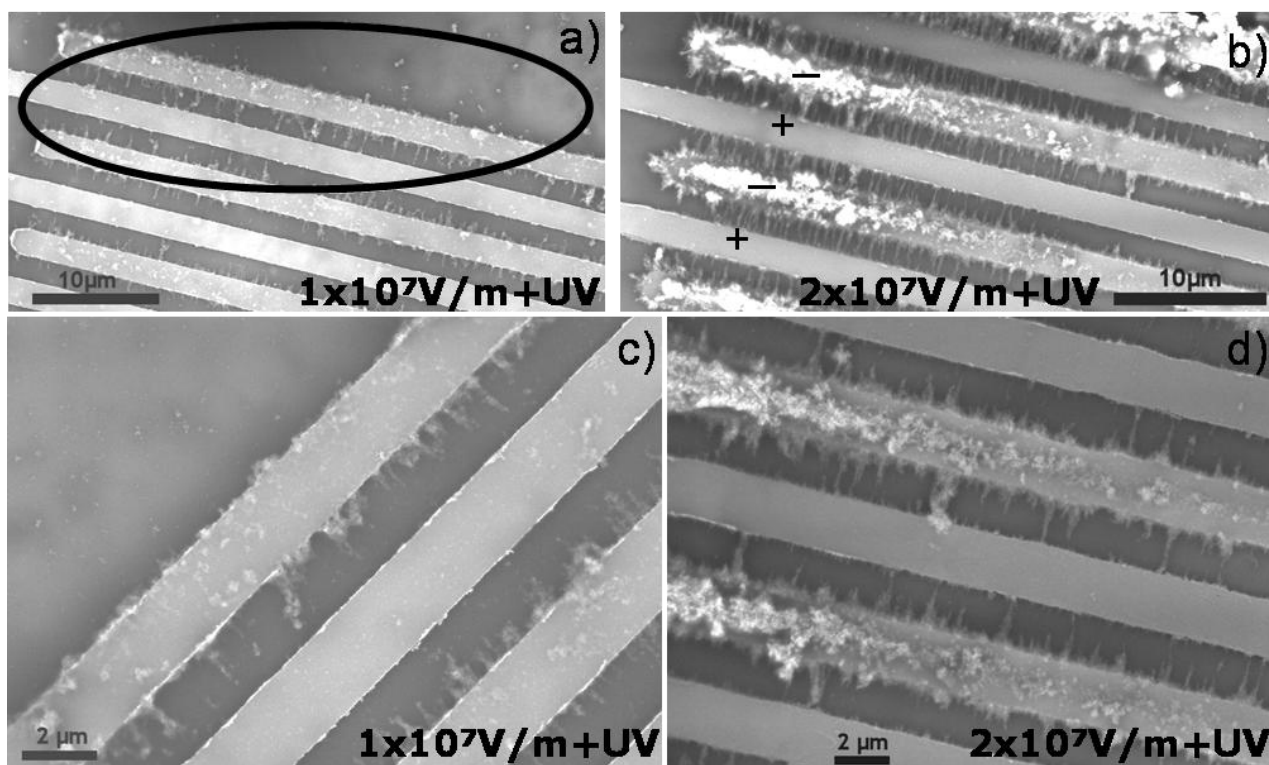


Figure IV-18: Assemblage des NRs de CdSe 8x80nm dispersés en *p*-xylène entre des électrodes interdigitées en appliquant (a) $1 \times 10^7 \text{V/m}$ DC avec UV et (b) $2 \times 10^7 \text{V/m}$ DC avec UV. Les images MEB (c) et (d) ont été prises à plus fort grossissement.

La Figure IV-18 illustre l'alignement qui se réalise lorsque le champ électrique est de $1 \times 10^7 \text{V/m}$ (a) ou de $2 \times 10^7 \text{V/m}$ (b) en présence de l'UV. Dans ces conditions, les NRs s'alignent parallèlement aux lignes de champ électrique. La densité des NRs alignés augmente avec le champ électrique, comme pour les NRs CdSe 4x21 nm. On remarque encore une fois que les NRs de CdSe 8x80 nm s'accumulent sur l'électrode négative, indépendamment du solvant employé pour réaliser l'assemblage.

Comme déjà décrit dans le Chapitre III, tous les assemblages sont réalisés sous un microscope optique. La Figure IV-19 montre deux images optiques des électrodes interdigitées, après assemblage et après

lavage, de l'expérience conduite à $2 \times 10^7 \text{ V/m}$ DC en présence d'UV (a) en champ clair et (b) en champ sombre. Dans les deux cas on constate la présence des nanorods à l'extrémité des électrodes, en particulier en champ sombre où leur émission est très bien détectée. L'observation au microscope optique reste un outil très utile pour caractériser les assemblages des nanocristaux fluorescents, cependant la microscopie électronique à balayage demeure la technique de caractérisation incontournable pour la visualisation des NRs.

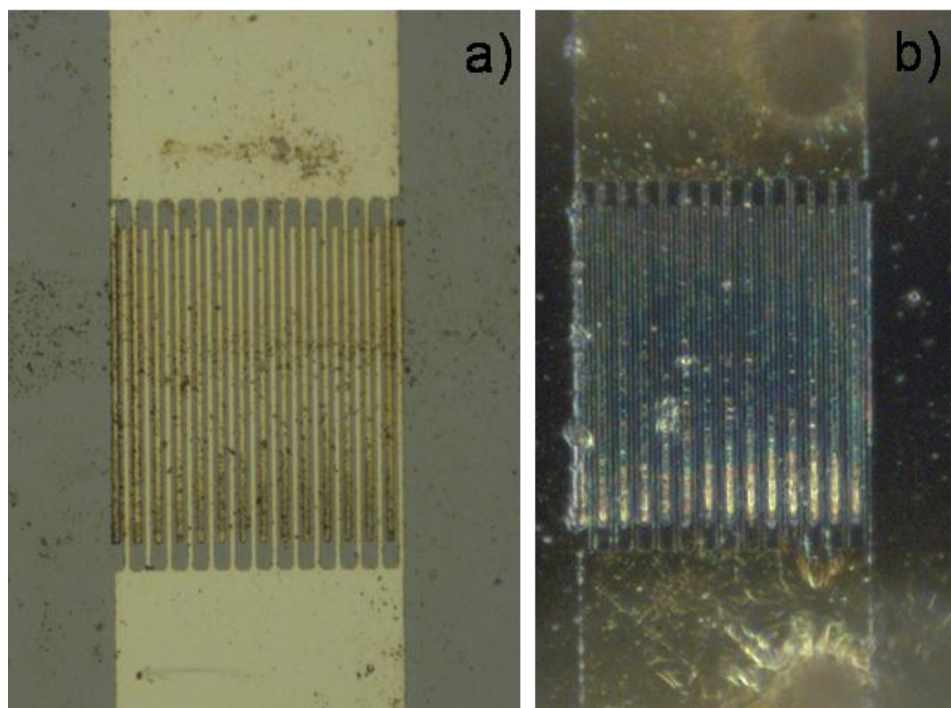


Figure IV-19: (a) Image en champ clair après un assemblage conduit à $1 \times 10^7 \text{ V/m}$ DC sous UV; (b) image en champ sombre après un assemblage conduit à $1 \times 10^7 \text{ V/m}$ DC sous UV. L'objectif du microscope est le x20.

IV-9 Assemblage des nanorods de CdSe@CdS

L'assemblage assisté par des forces électriques externes sur les hétérostructures de CdSe@CdS fait l'objet de cette dernière partie. La Figure IV-20 illustre le résultat de l'assemblage réalisé entre les électrodes interdigitées à partir d'une solution colloïdale de CdSe@CdS $5 \times 50 \text{ nm}$ en toluène, dont la concentration est $0,5 \text{ mg/mL}$. Un champ électrique continu de $2 \times 10^7 \text{ V/m}$ a été appliqué en absence (Figure IV-20a) et en présence (Figure IV-20b) d'irradiation UV. Contrairement aux nanorods de CdSe, il n'y a pas une organisation des nanorods en fagots orientés selon les lignes de champ pour ce champ électrique.

Les nanorods de CdSe@CdS s'accumulent préférentiellement sur l'électrode chargée positivement (Figure IV-20a) en présence simultanée d'un champ électrique ; ils se dispersent (Figure IV-20b) dans le canal de silice en présence du champ électrique et de l'excitation UV. En absence d'UV les NRs de CdSe@CdS semblent, cette fois-ci, alignés perpendiculairement au champ électrique. Dans leur assemblage en présence d'un champ électrique seul, les NRs de CdSe@CdS semblent montrer un comportement cristallin.

Une analyse statistique sur plusieurs clichés MEB de la zone proche de l'électrode permet d'estimer qu'en absence d'UV le 90% des NRs de CdSe@CdS est aligné perpendiculairement aux lignes de champ électrique appliqué, en présence d'irradiation UV le pourcentage de NRs qui suivent les lignes de champ électrique est égal à 50%.

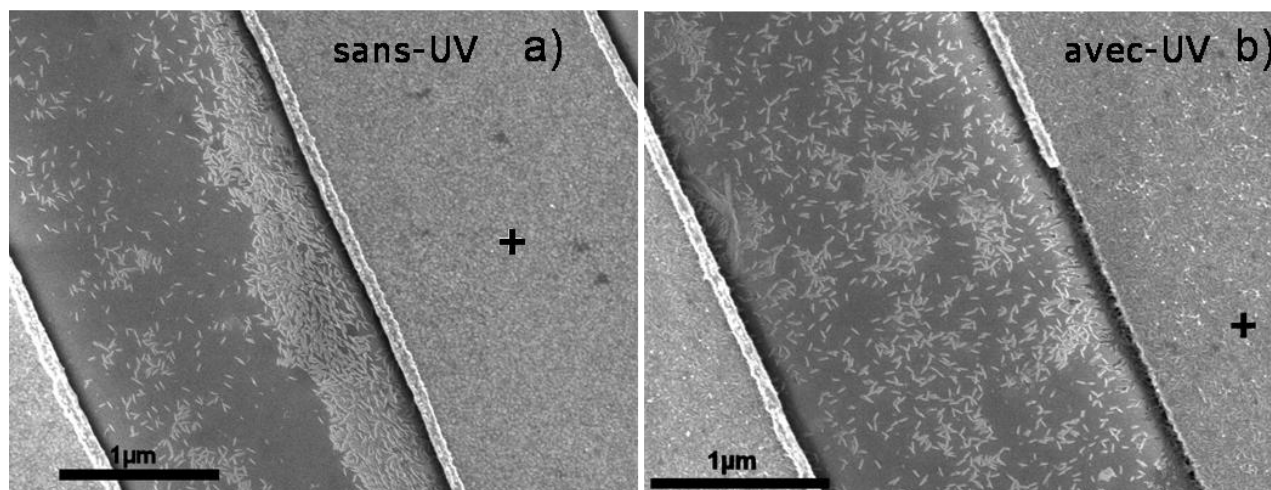


Figure IV-20: Assemblage des NRs de CdSe@CdS 5x50nm entre des électrodes interdigitées en appliquant (a) $2 \times 10^7 \text{ V/m}$ DC et (b) $2 \times 10^7 \text{ V/m}$ DC et irradiation UV.

IV-10 Discussion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'assemblage assisté par force électrophoretique des nanocristaux allongés de CdSe 4x21nm, 8x80nm, et enfin de type hétérostructure CdSe@CdS, dont la synthèse a été détaillée dans le deuxième chapitre.

IV-10.1 Etude avec le champ électrique seul

Plusieurs équipes ont utilisé un champ électrique continu couplé à l'évaporation du solvant afin d'obtenir un alignement vertical ou latéral de nanorods de semi-conducteur, dans différentes configurations d'assemblage, résumées dans le Tableau 3 avec les conditions expérimentales utilisées. Le travail de Ryan *et al.* se différencie par le fait que l'alignement est vertical par rapport au substrat, et cela est dû à un assemblage réalisé en milieu verticalement confiné. Il ne sera pas pris en compte dans cette discussion.

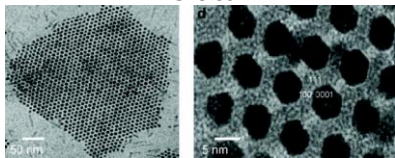
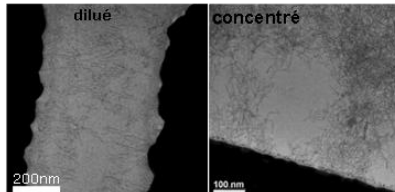
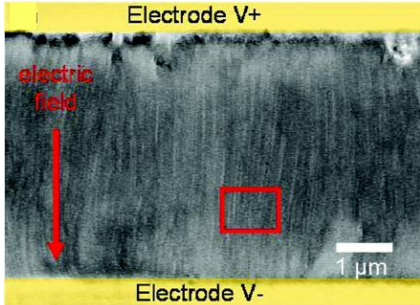
Nanorods Auteur	Concentration (mg/mL) [†]	Solvant	Champ électrique (DC) (V/m)	Alignement
CdS 5x30nm Ryan ^[13]	inconnue	toluène	1×10^6 V/m	Vertical 
CdSe 3,8x38nm Hu ^[14]	$0,2-2,3 \times 10^{-3}$ mg/mL	Hexane /octane	$2,8 \times 10^9$ V/m	Latéral 
CdSe@Cds 4,2x35nm Carbone ^[102]	$1,24 \times 10^{-2}$ mg/mL	toluène	$2,5 \times 10^7$ V/m	Latéral Electrode V+  Electrode V- 1 μm

Tableau 3: Tableau récapitulatif des paramètres utilisés dans la littérature pour l'alignement des NRs de semi-conducteur sous champ électrique. Dans tous les exemples le temps d'application du champ électrique coïncide avec l'évaporation complète du solvant.

[†] Les concentrations sont exprimées différemment dans les articles (rods/mL; absorbance). Les valeurs indiquent plutôt des ordres de grandeur.

Le moment dipolaire permanent au sein des NRs offre la possibilité de contrôler leur assemblage. Quand une force électrique externe est appliquée, elle agit sur le NR en générant un moment de torsion qui s'aligne selon les lignes de champ électrique. Cependant, nous n'avons pas observé une influence du champ électrique sur l'alignement des NRs, même en variant la valeur du champ électrique (Figure IV-7). Ce résultat semble contraster avec les assemblages obtenus par d'autres équipes avec la même technique. En réalité, il faut distinguer entre *accumulation* et *alignement*. Hu *et al*, par exemple, arrivent à *accumuler* des nanorods de CdSe 3.4x38nm entre des électrodes, mais pas à les *aligner*, pour des solutions colloïdales concentrées. Par contre ils parviennent à *aligner* partiellement (73%) les mêmes nanorods à partir de solutions diluées. Parmi les deux tailles de NRs de CdSe sous étude dans le cadre de cette thèse, la taille la plus proche de la littérature est représentée par les NRs 4x21nm. Dans nos expériences la concentration de la solution colloïdale est suffisamment élevée pour considérer qu'on est en régime d'*accumulation*, et non pas d'*alignement*.[‡] Une différence par rapport au travail cité est que dans notre cas les NRs de CdSe 4x21nm ne s'accumulent pas *entre* les électrodes, mais plutôt *sur* une électrode, la positive (Figure IV-11a et c). Sur la base de cette observation, nous concluons que les nanorods de CdSe 4x21nm sont majoritairement chargés négativement. Pour ce qui concerne les travaux de Carbone *et al*. sur l'assemblage assisté par forces électriques des NRs de CdSe@CdS, on remarque que les NRs suivent les lignes de champ électrique. Au contraire, dans notre cas les NRs s'alignent perpendiculairement aux lignes de champ électrique, bien que le champ appliqué soit identique (10^7 V/m). Nous discuterons ce résultat en détail dans le paragraphe IV-10.6.

IV-10.2 Présence des Charges- Electrophorèse

Dans toutes les expériences nous avons observé une accumulation préférentielle des NRs sur une électrode, ce qui indique que les NRs sont chargés. Pour les NRs de CdSe 4x21 nm et les NRs de CdSe@CdS 5x50 nm l'accumulation a lieu sur l'électrode positive, pour les NRs de CdSe 8x80 nm sur celle négative. L'observation expérimentale qui indique l'existence d'une charge surfacique sur les nanorods doit être confirmée par d'autres méthodes : en phase liquide par mesures de mobilité électrophoretique (zétamétrie), ou en phase solide par mesures de microscopie à force électrique (EFM). Ces études sont en cours.

Tout d'abord, la présence d'une charge permanente sur le nanocristal justifie l'accumulation observée sur l'électrode. En effet la migration sélective vers une électrode peut être expliquée par la force électrophoretique, exprimée par le produit entre la charge et le champ électrique, qE . Cette force décrit la réponse d'une charge à un champ électrique uniforme. Les tentatives de décrire la dynamique des nanorods sont compliquées par le fait que le système n'est pas à l'équilibre, car il ne faut pas oublier qu'il y a le déplacement du front du solvant pendant l'évaporation de la goutte de solution colloïdale. Il est maintenant nécessaire d'expliquer l'origine de la charge à la surface des NRs.

La présence d'une charge électrostatique permanente sur des nanocristaux de CdSe sphériques déposés sur un substrat a été détectée par Brus et Krauss^[91], avec la microscopie à force électrostatique (EFM). La mesure a été conduite à température ambiante, en présence ou absence d'une photo-excitation. Le résultat montre que la charge n'est pas uniforme, toutefois une fraction de nanocristaux possède une charge positive en surface. Dans ce cas, la photo-excitation avec un laser HeCd ($\lambda=442$ nm) est

[‡] Le cas de figure d'un assemblage conduit avec une concentration diluée de NRs, et avec champ électrique seul, à plusieurs temps d'évaporation (60sec, 180sec, évaporation) n'a pas été réalisé.

responsable de l'augmentation – mesurée par EFM – d'une unité de charge positive. De plus, la photoionisation du nanocristal décroît sur un temps assez long – de l'ordre des heures. Dans un nanocristal de CdSe l'électron est beaucoup plus mobile que le trou, avec une fraction non négligeable de densité électronique à l'extérieur du nanocristal^[155]. L'hypothèse de Brus et Krauss est que, lorsque l'électron est excité, il peut échapper et le nanocristal reste chargé positivement. Cependant l'existence d'une charge permanente sur les nanorods de CdSe sans photo-excitation reste controversée. Selon les mesures de biréfringence en solution conduites par Li et Alivisatos^[95], les nanocristaux de CdSe ne présentent pas une charge significative en surface, puisque aucune accumulation des nanorods sur les électrodes n'est observée lorsqu'un champ électrique statique est appliqué pendant plusieurs heures. Evidemment la méthode de synthèse des nanocristaux, et le milieu qui les entoure, peut influencer leurs propriétés de surface.

L'étude la plus complète concernant la charge des nanocristaux a été conduite par Herman *et al.*^[156] Elle a mis en évidence la présence à la fois de NCs chargés positivement et des NCs chargés négativement, dans des échantillons de nanocristaux sphériques de CdSe de tailles différentes. En suivant l'interprétation donnée dans ces travaux, la charge positive observée dans notre cas pour les NRs de CdSe 8x80nm peut s'expliquer par la désorption des ligands de surface (TOPO, acides phosphoniques) pendant le lavage avec le méthanol. Les ligands passivent les atomes de Cd à la surface des NRs et leur désorption va donc augmenter la charge positive. Il est probable que ce phénomène soit plus prononcé pour les NRs de CdSe 8x80nm, qui présentent une surface plus grande (2111 nm²) que les NRs de CdSe@CdS 5x50 nm (825 nm²) et les NRs de CdSe 4x21 nm (289 nm²).

L'origine de la charge négative détectée pour les NRs de CdSe 4x21nm et les NRs de CdSe@CdS 5x50 nm n'est pas claire. Elle indique une surface riche en Se, ou qu'il a lieu une migration de molécules TOP (qui passivent les atomes de Se) vers les atomes de Cd à la surface des NRs, suivie par l'oxydation en TOPO^[156]. Cette dernière explication paraît cohérente avec le fait que dans les NRs plus courts (4x21nm, 5x50nm) la fraction d'atomes de Se exposés aux extrémités des rods est plus grande que pour les NRs plus longs (8x80nm).

IV-10.3 Alignement des NRs sous application d'un champ électrique et d'une excitation UV

Lorsqu'on applique simultanément un champ électrique et une excitation UV, les NRs s'alignent parallèlement au champ électrique. Plusieurs effets se superposent :

1) Alignement spontané. Un alignement spontané peut se produire du fait de la structure intrinsèquement polaire des NRs de CdSe. Comme une molécule d'eau, qui possède un moment dipolaire permanent (1,87Debye), les NRs de CdSe 4x21nm ($\mu_0 \sim 90$ Debye) et 8x80nm ($\mu_0 \sim 990$ Debye) vont s'orienter parallèlement au champ électrique.

2) La polarisabilité ionique

Dans un deuxième temps, après que l'alignement spontané ait lieu, les barycentres des charges négatives et positives peuvent se déplacer, ce qui correspond à la création d'un moment induit par le champ électrique [$\mu_i(\vec{E})$] (Figure IV-21). Il faut en effet que l'objet macroscopique soit tout d'abord aligné selon les lignes de champ électriques pour que le déplacement des ions puisse s'effectuer.

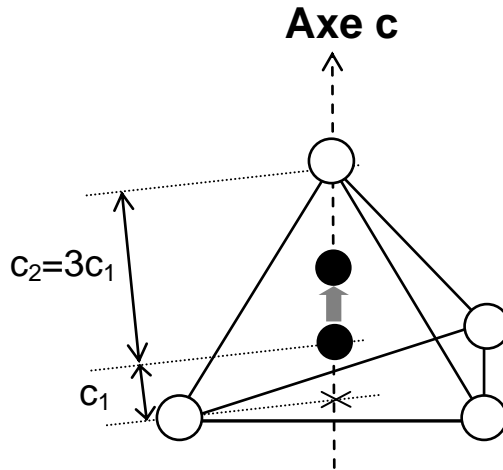


Figure IV-21: Illustration de la polarisabilité ionique et du déplacement des ions

3) La polarisabilité excitonique

Suite à la photo-excitation ultraviolette, des nouveaux couples électron-trou se créent au sein du NR. Les excitons créés peuvent se déplacer selon le long axe du nanorod, ce qui correspond à la formation d'un moment induit $[\mu_i(\text{UV})]$. La Figure IV-22 illustre ce cas de figure. Ces couples électron-trou présentent une polarisabilité accentuée grâce aux niveaux énergétiques bien séparés dans le régime de confinement quantique ^[157]. La polarisabilité excitonique α dépend de la taille du nanocristal, et les valeurs mesurées pour des nanocristaux de CdSe sphériques sont typiquement de l'ordre de 10^4 \AA^3 , trois ordres de grandeur plus élevés que les polarisabilités moléculaires ^[157]. L'interaction du moment induit avec le champ électrique va favoriser l'orientation selon les lignes de champ électrique.

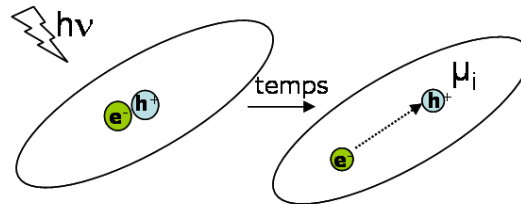


Figure IV-22: Illustration de la polarisabilité excitonique : l'UV génère un exciton.

4) L'augmentation de température qui crée la pyroélectricité

Cette fois-ci c'est le changement de température, dû à l'utilisation d'une source ultraviolette, qui induit un changement de la polarisation (cf. IV-2.2). Il s'agit à présent d'évaluer l'augmentation de température dans notre système, afin de déterminer de combien la polarisation permanente diminue au sein de chaque NR. En effet, on observe une évaporation beaucoup plus rapide de la goutte sous UV. Le temps globale d'évaporation d'une solution colloïdale de CdSe en toluène est de 6 min sans UV, ce temps se réduit à 2-3 minutes avec UV. Bien qu'on n'ait pas quantifié exactement le changement de température à l'intérieur du nanorod, on peut supposer que le ΔT est au maximum de l'ordre de 50-100 K. La variation de polarisation est alors égale à $1,74 \times 10^{-6} \text{ \mu C/cm}^2$, négligeable par rapport à la polarisation interne spontanée, de l'ordre de 0,2-0,6 \mu C/cm^2 .

Le moment dipolaire global est donc la somme du moment dipolaire permanent et du moment dipolaire induit par le champ électrique et par l'irradiation.

Bilan :

Le cas 1) se manifeste du fait de la structure des NR ; le cas 3) du fait de la génération d'excitons par l'UV ; le cas 4) trouve son origine dans l'augmentation de la température locale créée par l'excitation UV ; cependant il n'est pas possible de conclure définitivement sur le second cas, c'est-à-dire sur la création d'un moment induit par le champ électrique.

L'énergie d'alignement ($U_{\text{alignement}}$) doit surmonter le mouvement brownien ($3/2 k_B T$) afin de contrôler l'alignement. Elle peut être quantifiée selon ce bilan:

$$U_{\text{alignement}} \geq \frac{3}{2} k_B T = \bar{E}_c [\mu_0(T) + \mu_{\text{induit}}(\bar{E}) + \mu_{\text{induit}}(UV)] \quad (6)$$

où E_c (V/m) désigne le champ électrique critique, à partir duquel l'alignement se réalise; μ_0 (C m) représente le moment dipolaire intrinsèque, $\mu_i(E)$ représente le moment dipolaire induit par le champ électrique et $\mu_i(UV)$ celui induit par l'irradiation ultraviolette.

L'énergie d'alignement correspond bien au produit du champ électrique critique à partir duquel les NRs sont alignés (3×10^5 V/m) par leur moment dipolaire total (permanent + induit). Cette relation permet d'estimer le moment dipolaire induit par l'action simultanée du champ électrique et de l'irradiation UV, cependant il n'est pas possible de connaître les deux contributions séparément. Lorsqu'on considère les NRs de CdSe 4x21 nm ($\mu_0 = 90$ Debye), le moment dipolaire induit globale est de l'ordre de 6000 Debye ; au contraire lorsqu'on considère les NRs de CdSe 8x80 nm ($\mu_0 \sim 1000$ Debye), le moment dipolaire induit globale est de l'ordre de 5200 Debye.

Il faut souligner que l'irradiation UV seule, en absence de champ électrique, ne modifie pas l'assemblage obtenu par rapport à une simple évaporation de la goutte sans UV. Au contraire l'irradiation UV est susceptible d'augmenter le moment dipolaire induit des NRs seulement quand les couples électron-trou générées interagissent avec le champ électrique.

IV-10.4 Paquets de NRs sous application d'un champ électrique et d'une excitation UV

Les expériences conduites en présence simultanée d'une excitation ultraviolette ($\lambda = 365$ nm) et d'un champ électrique mettent en évidence l'existence d'un champ électrique critique, à partir duquel les nanorods s'organisent par paquets orientés selon la direction du champ électrique (Figure IV-12).

Cette observation peut être expliquée en considérant les interactions dipôle-dipôle, soit entre dipôles induits, soit entre dipôles permanents et les interactions Van der Waals (Figure IV-23) :

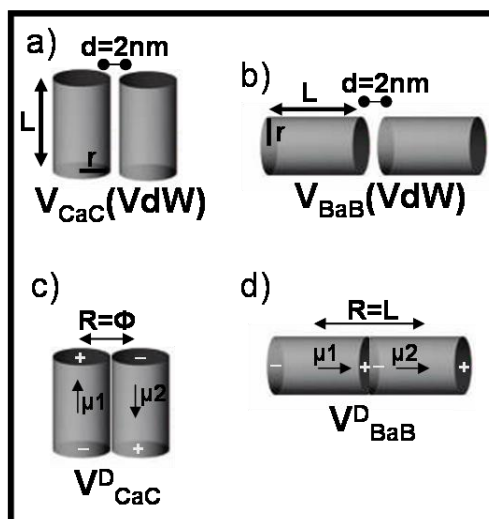


Figure IV-23: Illustration des interactions Van der Waals entre deux NRs a) côte à côte et b) bout à bout. Interactions dipolaires entre deux NRs c) côte à côte et d) bout à bout.

Il est possible de calculer l'ordre de grandeur des interactions dipolaires et Van der Waals, cote à cote et bout à bout, sur la base des expressions données dans le premier chapitre (cf. I-4.1a), et résumées dans le Tableau 4 :

Interactions VdW	Interactions Dipolaires
$V_{CaC} \cong -\frac{ALr^{1/2}}{24d^{3/2}}$	$V_{CaC}^D = -\frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R^3}$
$V_{BaB} \cong -\frac{Ar^2}{12d^2}$	$V_{BaB}^D = -\frac{2\mu^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R^3}$

Tableau 4: Tableau récapitulatif des interactions Van der Waals et dipolaires. $A=0,072\text{eV}$ (constante de Hamaker); L =longueur en nm, r =rayon en nm ; d =longueur des ligands= 2 nm, ϵ =constante diélectrique solvant ($\epsilon_{\text{toluène}}=2,4$); ϵ_0 = permittivité du vide ($8,86 \times 10^{-12} \text{ C m}^{-1} \text{ V}^{-1}$) ; R distance entre les NRs en m. μ est le moment dipolaire en C m ($1\text{Debye}=3,334 \times 10^{-30} \text{ C m}$).

L'interaction électrostatique dipôle-dipôle diminue avec la distance entre les dipôles selon R^3 , tandis que les interactions Van der Waals suivent une loi en puissance en R^{-6} . Les interactions Van der Waals deviennent importantes dans les colloïdes anisotropes ^[158], tel que les nanorods, puisque ces systèmes présentent une densité électronique et une polarisabilité élevées.

Les valeurs obtenues pour les NRs de CdSe 4x21 nm et 8x80 nm sont indiquées dans le tableau suivant :

NRs de CdSe	V_{CaC}	V_{BaB}	V_{CaC}^D	V_{BaB}^D
4x21 nm	32 meV	6 meV	33 meV	0,45 meV
8x80 nm	170 meV	24 meV	~500 meV	0,99 meV

Tableau 5: Energies d'interaction VdW et dipolaires (en meV) pour des NRs 4x21 nm et 8x80 nm.

Sur la base du Tableau 5, les interactions VdW de type côte à côte sont plus importantes que les interactions bout à bout, pour les deux tailles de NRs. On s'attend aussi à ce qu'elles soient plus intenses pour les nanorods plus longs, les NRs 8x80 nm. Pour ce qui concerne l'énergie d'interaction dipolaire,

l'organisation par paquets est favorisée par l'interaction dipolaire côte à côte. Si on regarde plus en détail les interactions de type côte à côte, les interactions dipolaires sont prédominantes par rapport aux interactions VdW pour les NRs 8x80 nm. Au contraire elles sont très proches aux interactions VdW pour les NRs 4x21nm, il y a donc une compétition assez importante entre les deux interactions au cours de l'assemblage.

On peut encore une fois distinguer les dipôles induits par le champ électrique [$\mu_i(\vec{E})$] de ceux générés par l'UV [$\mu_i(\text{UV})$]. Le champ électrique est responsable d'un déplacement en sens inverse des charges positives et négatives *déjà présentes* au sein du NR, ce qui se traduit par l'apparition d'un moment dipolaire induit [$\mu_i(\vec{E})$]. La lumière UV quant à elle crée des *nouveaux* porteurs de charge. Ces charges vont migrer vers les extrémités opposées du nanorod, ce qui se traduit par l'apparition d'un moment dipolaire induit [$\mu_i(\text{UV})$]. On peut donc supposer que les interactions dipolaires augmentées par l'UV soient à l'origine de l'organisation des NRs en fagots observée. Ces fagots peuvent eux-mêmes s'orienter sous l'influence du champ électrique.

IV-10.5 Rôle de l'évaporation du solvant

L'évaporation totale du solvant est à l'origine de l'accumulation massive de NRs sur les électrodes. Ce résultat montre que les nanorods sont conduits de manière irréversible dans le volume de solvant restant. La concentration locale est alors augmentée, et avec elle les interactions dipolaires de nature attractive. Les assemblages conduits à temps d'évaporation différents représentent des instantanés de la cinétique d'alignement. En particulier, on remarque que l'alignement des NRs de CdSe 4x21nm débute dans la zone entre les électrodes, pour ensuite se diriger dans la zone autour des pointes (Figure IV-14). On peut voir le processus d'alignement successif en partant de la zone entre les électrodes jusqu'aux zones autour des pointes. Les facteurs déterminants de ces photographies à différent temps d'évaporation sont deux : le front d'évaporation de la goutte qui s'écoule de la zone inter-électrodes à la zone autour des pointes ; et l'intensité de champ électrique, qui est plus fort dans la zone inter-électrodes qu'au niveau des pointes. Après synthèse, les nanorods colloïdaux peuvent être solubilisés dans une vaste gamme de solvants organiques : parmi ces solvants, il est possible distinguer ceux qui présentent une faible tension de vapeur – comme le *p*-xylène, de ceux qui présentent une tension de vapeur plus élevée – comme le toluène. Comme le *p*-xylène s'évapore plus lentement (15min) par rapport au toluène (6min), on pourrait se demander si la vitesse d'évaporation, et donc la nature du solvant, joue un rôle sur l'assemblage. Le résultat indique clairement que la nature du solvant n'influence pas le comportement et la qualité de l'assemblage, notamment des NRs de CdSe 8x80nm (Figure IV-16).

IV-10.6 Nanorods de CdSe@CdS

La deuxième partie de ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'assemblage guidé par forces électriques des nanorods CdSe@CdS, cœur sphérique et coquille allongée. Sur la base des observations MEB des assemblages, les nanorods de CdSe et CdSe@CdS ne répondent pas de la même manière à un champ électrique seul et à une excitation ultraviolette.

En présence d'un champ électrique seul, les NRs de CdSe@CdS s'orientent surtout perpendiculairement aux lignes de champ électrique et parallèlement à l'électrode positive, comme l'indique la Figure IV-20a. Afin d'expliquer ce comportement, il faut se rappeler que le désaccord de maille entre le cœur sphérique de CdSe et la coquille anisotrope de CdS génère un champ piézoélectrique qui est capable d'annuler l'effet du moment dipolaire permanent de la coquille de CdS ^[104] (Figure IV-24).

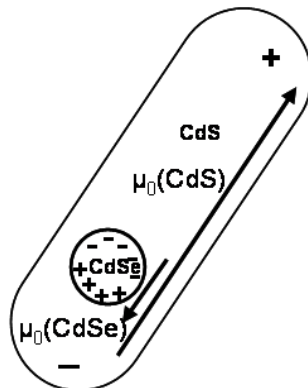


Figure IV-24: Illustration du moment dipolaire permanent au sein du CdS, auquel s'oppose le champ piézoélectrique interne à l'interface CdSe/CdS.

On peut supposer que le moment dipolaire qui en résulte est négligeable, ce qui expliquerait l'absence de torsion sous champ électrique externe. Il y aurait seulement le mouvement des NRs dû à la charge de surface vers l'électrode opposée. L'assemblage parallèle à l'électrode est le résultat des interactions Van der Waals de type côte à côte entre les NRs. Une deuxième hypothèse serait que l'hétérostructure présente un moment dipolaire selon son petit axe, et par conséquent le NR s'orienterait perpendiculairement au champ électrique. Cependant cette hypothèse paraît très peu probable, et surtout elle n'est pas capable de décrire le comportement des NRs CdSe@CdS sous champ électrique et irradiation UV.

Dans ce dernier cas, on observe une orientation aléatoire de nanorods isolés (Figure IV-20b). Les nanorods de CdSe@CdS appartiennent aux systèmes cœur@coquille de type I (cf. Chapitre I). Cela implique que les électrons et les trous photogénérés sont confinés dans le cœur de CdSe. Déjà pour cette raison l'irradiation UV ne peut pas augmenter le moment dipolaire induit dans le NR CdSe@CdS, car il n'y a pas une délocalisation suffisante des porteurs de charge. En même temps, l'irradiation UV (115mW de puissance incidente) crée des multiples excitons au sein de chaque nanorod, qui sont capables d'écranter le champ piézoélectrique interne ^[104]. Les NRs de CdSe@CdS se comportent alors de manière similaire aux NRs de CdSe sans irradiation UV : l'interaction entre le moment dipolaire du nanorod de CdS et le champ électrique ne suffit pas pour obtenir un alignement significatif selon les lignes de champ électrique.

IV-11 Conclusion

En conclusion de ce chapitre, nous avons montré qu'il est possible d'influencer de façon significative l'assemblage entre des électrodes de deux tailles de nanorods de CdSe (4x21nm et 8x80nm) par l'application simultanée d'un champ électrique continu et d'une excitation optique (UV).

L'étude menée ouvre de nombreuses voies pour l'étude physico-chimique de l'objet unique. Avec le dispositif mis en place, il est possible d'envisager le positionnement d'un nanorod unique, en réduisant l'espace entre les électrodes, afin d'étudier ses propriétés de transport, exactement comme cela est réalisé pour des nanofils ou nanotubes de carbone. L'influence de la chimie de surface, et en particulier le choix des ligands qui entourent les nanorods, est un paramètre qui pourrait ainsi être sondé en détail.

L'analyse systématique des images MEB a permis de conclure que l'application d'un champ électrique continu seul sur les deux tailles de NRs de CdSe conduit à une accumulation des NRs sur une de deux électrodes. Ce résultat indique que les NRs sont chargés. Des études complémentaires, telles que des mesures de potentiel zêta (ξ) en solution *ou* de microscopie à force électrique (EFM) sur substrat, sont en cours afin de confirmer cette hypothèse.

L'action synergétique du champ électrique et d'une excitation UV conduit à l'alignement des deux tailles de NRs de CdSe en fagots qui s'organisent selon les lignes de champ électrique, à partir d'une valeur seuil de champ électrique. L'augmentation du moment dipolaire induit grâce à la photo-excitation et à la génération des paires électron-trou est le facteur prépondérant à l'origine de l'assemblage observé. La constitution des fagots entre les électrodes est dû également aux interactions dipolaires, qui s'ajoutent aux interactions de Van der Waals entre les NRs.

Enfin, l'assemblage des nanorods cœur sphérique@coquille allongée CdSe@CdS montre un comportement très différent par rapport aux nanorods de CdSe, en présence ou non d'une excitation UV. Ces nanorods s'alignent perpendiculairement aux lignes de champ électrique en absence de lumière UV, tandis qu'ils se dispersent sans alignement préférentiel en présence de la lumière UV. La présence d'un champ piézoélectrique interne, écranté par l'irradiation UV, est à l'origine de ce comportement.

Bibliographie

- ¹⁴⁶ Vegas, A. Cations in Inorganic Solids, Editeur Moreton Moore (**2000**)
- ¹⁴⁷ Semiconductors: Other Than Group IV Elements and III-V Compounds, edited by O. Madelung (Springer-Verlag, Berlin, **1992**). p.29
- ¹⁴⁸ Nann, T.; Riegler, J., Monodisperse CdSe nanorods at low temperatures. *Chemistry-a European Journal* **2002**, 8, (20), 4791-4795.
- ¹⁴⁹ Lang, Gupta, Chapter 1- Pyroelectricity: Fundamentals and Applications
- ¹⁵⁰ Gérard Marchal, Pyroélectricité du Sulfure de Zinc en Couches Minces, Le Journal de Physique, Tome 31, Aout - Septembre **1970**, page 779.
- ¹⁵¹ Christian Janot, Bernhard Ilschner, Traité des matériaux : 19, matériaux émergents, page 144, éditeur Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, **2001**
- ¹⁵² M. E. Lines and A. M. Glass, Clarendon, Oxford, U.K., **1977**
- ¹⁵³ Jean-Marie Haussonne, Claude Carry, Paul Bowen, James Barton, Céramiques et verres, page 538, éditeur Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, **2005**
- ¹⁵⁴ Michel Peyrard, Thierry Dauxois, Physique des solitons ,Page 211, CNRS édition, **2004**
- ¹⁵⁵ Schooss, D.; Mews, A.; Eychmuller, A.; Weller, H., Quantum-dot quantum-well cds/hgs/cds - theory and experiment. *Physical Review B* **1994**, 49, (24), 17072-17078.
- ¹⁵⁶ Jia, S.; Banerjee, S.; Herman, I. P., Mechanism of the electrophoretic deposition of CdSe nanocrystal films: Influence of the nanocrystal surface and charge. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, (1), 162-171.
- ¹⁵⁷ Wang, F.; Shan, J.; Islam, M. A.; Herman, I. P.; Bonn, M.; Heinz, T. F., Exciton polarizability in semiconductor nanocrystals. *Nature Materials* **2006**, 5, (11), 861-864.
- ¹⁵⁸ Gabriel, J. C. P.; Davidson, P., New trends in colloidal liquid crystals based on mineral moieties. *Advanced Materials* **2000**, 12, (1), 9-+.

Conclusion générale

Cette thèse a eu pour objectif la synthèse et l'alignement sous champ électrique de nanocristaux semi-conducteurs de forme allongée entre des électrodes.

Pour cela quatre tailles de nanorods de CdSe ont été préparées par synthèse chimique, ainsi qu'une nouvelle classe de nanocristaux cœur@coquille CdSe@CdS. Le contrôle de la longueur des nanorods de CdSe s'est effectué d'une part en choisissant la longueur de la chaîne carbonée des ligands, et d'autre part en variant la vitesse d'injection des précurseurs. Un protocole en deux étapes, dont la première consiste en la préparation d'un complexe entre le cadmium et un acide phosphonique, génère des nanorods 9x14 nm (rapport de forme de 1,6) ou 5,5x25 nm (rapport de forme de 4,5) – selon la longueur de l'acide phosphonique. Un protocole en une seule étape, avec injection rapide du précurseur, produit des nanorods 4x21 nm (rapport de forme de 5,5). Enfin, un protocole en une seule étape, mais avec injection lente du précurseur, permet d'obtenir des nanorods 8x80 nm (rapport de forme égal à 10). Pour ce qui concerne la synthèse des nanorods cœur@coquille, l'injection de germes sphériques de CdSe et d'un précurseur de soufre dans une solution du précurseur de cadmium à température élevée provoque la croissance d'une coquille allongée de CdS. La passivation de la surface de CdSe par un matériau de plus grand gap tel que le CdS permet d'obtenir des nanocristaux avec un rendement quantique de fluorescence très élevé (>50%).

Les nanorods de CdSe 4x21nm présentent des bonnes propriétés optiques – le pic excitonique dans le spectre d'absorption est bien défini, et la largeur à mi-hauteur du pic de photoluminescence est suffisamment étroite pour considérer que la taille des NRs est monodisperse. Les nanorods de CdSe 8x80nm sont intéressants en raison de leur grand rapport de forme, bien que leur rendement quantique de fluorescence ne soit pas élevé. Ces deux tailles de nanorods de CdSe, avec les nanorods de CdSe@CdS 5x50 nm, ont été utilisées pour les expériences d'assemblage sous champ électrique.

Après avoir synthétisé les nanocristaux, un dispositif d'assemblage a été mis en place. Pour cela, un banc de test sous microscope a été monté. Le dispositif consiste en un porte échantillon sur lequel on positionne le substrat et une série de pointes micrométriques, qui permettent de varier les conditions expérimentales, notamment le champ électrique appliqué. Le substrat est constitué de plusieurs tailles d'électrodes interdigitées, fabriquées par lithographie optique suivie d'un dépôt d'une couche de titane-or. Les électrodes interdigitées sont des bandes parallèles alternativement interconnectées entre elles, et celles étudiées dans le cadre de cette thèse présentent un espacement d'environ 2 μm .

Une fois les pointes micrométriques positionnées sur la série d'électrodes d'intérêt, une goutte de la solution colloïdale contenant les nanorods est déposée sur le substrat et une tension continue (DC) est appliquée aux électrodes jusqu'à complète évaporation du solvant. L'assemblage a lieu à température ambiante sous un microscope optique, qui permet de suivre le déplacement du front du solvant pendant l'évaporation.

Enfin, le comportement des nanorods de CdSe 4x21 nm, 8x80 nm et les nanorods de CdSe@CdS soumis à un champ électrique uniforme a été étudié. L'application d'un champ électrique local entre 2.8×10^5 V/m et 2.2×10^7 V/m n'a pas conduit à un alignement des NRs de CdSe. Au contraire, l'application simultanée d'un champ électrique et d'une excitation ultraviolette (365 nm) conduit à une organisation des NRs de CdSe en fagots, qui s'alignent parallèlement aux lignes de champ électrique, avec un degré d'alignement qui est fonction de l'intensité du champ électrique. A l'origine de ce comportement, il y a plusieurs effets qui se superposent : l'alignement spontané (du à l'existence d'un moment dipolaire intrinsèque μ_0 à chaque NR) ; la polarisabilité ionique (les NRs sont polarisés par le champ électrique, un dipôle induit $\mu_i(E)$ peut être généré) ; la polarisabilité excitonique (la lumière UV génère des paires électron trou, les excitons, susceptibles de contribuer au moment induit $\mu_i(UV)$) ; la pyroélectricité du CdSe (l'irradiation UV chauffe localement les NRs ; l'augmentation de la température entraîne un changement de la polarisation électrique). Nos résultats indiquent que le moment dipolaire induit, dû à la formation des excitons, est le facteur prépondérant. Les interactions dipolaires qui s'établissent entre chaque NR sont responsables de l'organisation des NRs de CdSe en fagots.

Le comportement des nanorods de CdSe@CdS en présence ou en absence d'une excitation ultraviolette est très différent de celui observé pour les nanorods de CdSe. En effet, les systèmes cœur@coquille ont la tendance à s'aligner perpendiculairement aux lignes de champ électrique quand un champ électrique seul est appliqué, et ils se dispersent en présence de l'UV. Dans le premier cas (absence de l'irradiation UV), le moment dipolaire des NRs est négligeable. En effet, le moment dipolaire permanent du nanorod de CdS s'oppose au champ piézoélectrique interne, provoqué par les contraintes à l'interface CdSe/CdS. L'assemblage observé est donc purement attribué aux facteurs géométriques et aux interactions Van der Waals entre particules. Dans le deuxième cas (présence de l'irradiation UV), les NRs de CdSe@CdS se comportent de manière similaire aux NRs de CdSe sans irradiation UV : ils s'assemblent de manière aléatoire entre les électrodes. Les porteurs de charge générés par irradiation UV écrantent ici le champ piézoélectrique interne, et l'interaction entre le moment dipolaire du nanorod de CdS et le champ électrique est à l'origine de l'assemblage observé.

Les résultats de cette thèse ont permis de valider le concept qu'un assemblage de nanorods de semi-conducteur de taille et de type différents peut être contrôlé à partir de forces externes. L'action synergétique d'un champ électrique uniforme et d'une excitation ultraviolette est nécessaire pour augmenter le degré d'alignement des nanorods de CdSe.

En perspective de ces travaux, il serait intéressant d'utiliser l'adaptabilité et la rapidité de la technique pour assembler les nanorods entre des électrodes de taille nanométrique, fabriquées par lithographie à faisceau d'électrons (EBL) ou par lithographie par nanoimpression (NIL). La géométrie de ces électrodes – angulaires ou carrées – et leur faible distance pourrait générer des gammes de champ électrique élevées, préférentielles pour leur alignement. Il serait ainsi possible d'effectuer des mesures de transport sur un petit nombre de NRs, voire un nanorod unique, en présence ou en absence d'une photo-excitation. De plus, l'influence de la nature des ligands à la surface des NRs sur les propriétés de transport pourrait être explorée. Enfin, il serait intéressant d'effectuer la spectroscopie de photoluminescence des nanorods alignés sur un substrat, pour étudier leur réponse optique en faisant varier la polarisation de la lumière.

Cette thèse a eu pour objectif la synthèse de nanocristaux de semi-conducteur de forme allongée et leur assemblage contrôlé entre des électrodes. L'alignement de ces nanorods à grande échelle permet d'obtenir des matériaux ayant des propriétés optiques et électriques intrinsèquement anisotropes. Nous avons synthétisé des nanorods de CdSe dans une large gamme de rapports de forme (de 1,6 à 10), et des hétérostructures cœur sphérique de CdSe et coquille allongée de CdS. Nous avons utilisé les techniques de spectroscopie UV-vis et PL pour caractériser les propriétés optiques des nanorods ; leur morphologie et leur structure ont été étudiées par MET et diffraction des rayons X. La mise en œuvre d'un dispositif pour réaliser l'assemblage en parallèle de plusieurs électrodes a permis d'implémenter une technique rapide et reproductible. Bien que l'application d'un champ électrique seul permet de guider les nanorods entre les électrodes, le contrôle de l'assemblage et leur alignement est réalisé grâce à l'application simultanée d'un champ électrique et d'une excitation ultraviolette pendant l'évaporation d'une goutte de solution colloïdale. Différents paramètres expérimentaux ont été explorés pour identifier leurs influences sur les assemblages. Ces derniers ont ensuite été caractérisés par des techniques de microscopie (électronique à balayage et optique), révélant un degré d'alignement considérable des nanorods de CdSe selon les lignes de champ électrique quand il y a l'action synergique d'un champ électrique et d'une source UV.

Mots clés : nanocristaux de semi-conducteurs, assemblage par forces électriques, champ électrique, photo-excitation, moment dipolaire, exciton, électrophorèse.

This work is devoted to the synthesis and controlled assembly of semiconductor nanorod between electrodes. The alignment of nanorods on a macroscopic scale makes it possible to prepare a novel class of materials with intrinsically anisotropic optical and electric properties. To integrate nanorods in useful devices, low-cost assembly methods have to be developed. In this perspective, four sizes of rod-shaped CdSe and a new class of asymmetric core@shell system (CdSe@CdS) were prepared by chemical synthesis. Spectroscopic (UV-vis and PL) studies were performed in order to characterise the optical properties of these nanorods, while their morphology and their structure were investigated by transmission electron microscopy (TEM) and by X-ray diffraction (XRD). Then, a simple set-up was engineered to perform the assembly. The alignment was achieved by the application of an external electric field during the solvent evaporation after drop-cast deposition across lithographically pre-patterned metal electrodes (Ti/Au) on silicon oxide substrates. Experimental parameters were tested in order to evaluate their impact on the structure of the assembly. Their morphology was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and by optical microscopy techniques. These analyses revealed a strong enhancement of NR's alignment parallel to the field lines, when an UV excitation (365 nm) is applied in addition to the electric field.

Keywords: semiconductor nanocrystals, electric field assisted assembly, optical excitation (UV light), dipolar moment, exciton, electrophoresis.